Regnault's Chemie.

Lehrbuch der Chemie

für

Univerſitäten, Gymnaſien, Real- und Gewerb-Schulen,
ſowie für den Selbſtunterricht

von

M. V. Regnault
Mitglied der Akademie der Wiſſenſchaften.

Ueberſetzt von Dr. Boedeker.

Erſter Theil.

Berlin.
Verlag von Duncker und Humblot.
1849.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Indem ich den erſten Band dieſer Ueberſetzung von Regnault's Chemie den deutſchen Chemikern vorlege, wird es mir gewiß erlaſſen werden, dies Unternehmen durch Gründe ausführlich zu rechtfertigen. Für den Chemiker, welcher die Arbeiten verfolgt hat, die auf dem Gebiete der Chemie und der tief in ſie eingreifenden Phyſik während der letzten Jahre ausgeführt wurden, iſt der Name „Regnault" eine Bürgſchaft, daß das Werk eines eben ſo gründlichen als genialen Geiſtes nichts Ueberflüſſiges, ſondern eine dankenswerthe Bereicherung unſerer chemiſchen Litteratur iſt; denjenigen aber, die erſt beginnen ſich dem Studium der Chemie zu widmen, erlaube ich mir zu bemerken, daß die Aufforderung zu dieſer Ueberſetzung von Männern ausging, die anerkannt zu den erſten Lehrern in den chemiſchen und phyſikaliſchen Wiſſenſchaften gehören.

Nur in Betreff des Verhältniſſes der deutſchen Ausgabe zum franzöſiſchen Originale möchte hier zu erwähnen ſein, daß mein Beſtreben war, getreu das Original wieder zu geben. Thatſachen, die ſich aus Arbeiten der neueſten Zeit unzweifelhaft ergeben haben und dem Plane des Werkes nach in daſſelbe gehören, mußten aufgenommen werden. Auch in Betreff der Nomenclatur war für den Gebrauch in Deutſchland eine bedeutende Aenderung unumgänglich nothwendig, da weder die jetzt bei uns allgemein gebräuchliche Nomen-

clatur, noch das Weſen der deutſchen Sprache die Aufnahme der franzöſiſchen Namenbildung zuläſſig erſcheinen ließen.

Möchte mein Streben nicht ganz vergeblich geweſen ſein, die klare einfache Sprache des Verfaſſers, in der er ſeinem Leſer die Grundlagen der Wiſſenſchaft ſo hell und faßlich entwickelt, möglichſt wieder zu geben; es wird dann dieſes Werk gewiß auch in Deutſchland neben den anderen vortrefflichen Werken, die wir bereits beſitzen, die Anerkennung finden die ihm in Frankreich zu Theil geworden iſt.

Der Ueberſetzer.

Einleitung.

§ 1. Wenn man die verſchiedenen Naturkörper mit einander in Berührung bringt, ſo zeigen ſich Erſcheinungen verſchiedener Art. Dieſe Erſcheinungen offenbaren ſich manchmal durch tiefgehende Veränderungen in der Zuſammenſetzung der Körper; andere Male aber dadurch, daß die Körper auf bald längere, bald kürzere Zeit beſondere Eigenſchaften erlangen, welche jedoch eben ſo wenig die anſcheinende Zuſammenſetzung jener auf irgend eine Weiſe ändern, als ſie auf deren reſpectives Gewicht einen wahrnehmbaren Einfluß ausüben. Wenn man, z. B., einen Glasſtab mit einem Stückchen Tuch reibt, ſo ertheilt man dieſem Stabe die Eigenſchaft, leichte Körperchen, wie: Aeſte einer Federfahne, Papierſchnitzel, anzuziehen. Der Glasſtab zeigt aber anſcheinend keine Veränderung, während er dieſe Eigenſchaft beſitzt.

Nähert man einer Stange aus weichem Eiſen bis auf geringen Abſtand, oder beſſer bis zur Berührung, einen Magneten, ſo theilt man jenem Eiſen die Eigenſchaft mit, eiſerne Gegenſtände anzuziehen; es verliert aber dieſe Eigenſchaft, ſobald man den Magneten zurückzieht.

Nimmt man ſtatt der Stange weichen Eiſens eine Stahlſtange, und ſtreicht dieſe mit dem Magnete, ſo erlangt der Stahl die Eigenſchaft, eiſerne Gegenſtände anzuziehen, ſelbſt ohne Gegenwart des Magneten; auch behält er dieſe Eigenſchaft lange.

Unter dieſen verſchiedenen Umſtänden haben Glasſtab, Eiſen und Stahl, während ſie neue Eigenſchaften annahmen, keine wahrnehmbare Aenderung in ihrer Zuſammenſetzung erlitten, und haben daſſelbe Gewicht behalten.

Miſcht man Kupferfeile und Schwefelpulver zuſammen, ſo läßt ſich aus beiden Subſtanzen ein ſehr inniges Gemenge erhalten. Auf welchen Grad von Feinheit man aber auch die Theilchen beider Subſtanzen gebracht haben mag, ſtets wird es leicht bleiben, mit Hülfe der Lupe oder des Mikroſkops, die Theilchen des Schwefels von denen des Kupfers zu unterſcheiden, und man begreift demnach, ſtreng genommen, die Möglichkeit, auf mechaniſche Weiſe eine Scheidung derſelben auszuführen. Setzt man nun aber das Gemenge der Einwirkung der Wärme aus, ſo zeigt ſich bald eine glänzende Erſcheinung; eine lebhafte Lichterſcheinung tritt ein neben der Entwickelung einer großen Menge von Wärme. Betrachtet man, nachdem dieſe Erſcheinung ſtattgefunden hat, die Maſſe unter dem Mikroſkop, ſo erkennt man, daß ſich ihre Zuſammenſetzung gänzlich geändert hat; es iſt nun nicht mehr möglich, die Theilchen des Schwefels von denen des Kupfers zu unterſcheiden; die Theilchen beider Subſtanzen haben ſich innig vereinigt, ſie haben ſich verbunden, und bilden jetzt eine neue Subſtanz, völlig verſchieden von denen, die zu ihrer Bildung gedient haben.

Ein Stück Eiſen, welches der Luft ausgeſetzt wird, bedeckt ſich bald mit einer ochrigen Schicht, gewöhnlich Roſt genannt. Bleibt das Stück Eiſen lange Zeit der feuchten Luft ausgeſetzt, ſo verwandelt es ſich vollſtändig in dieſe ochrige Maſſe, welche dann keine der für das Eiſen characteriſtiſchen Eigenſchaften mehr zeigt. Hat man das Stück gewogen, als es noch nicht angegriffen war, und beſtimmt man nun wieder das Gewicht der ochrigen Subſtanz, des Productes der vorgegangenen Veränderung des Eiſens, ſo zeigt ſich, daß das Eiſen auf ſehr wahrnehmbare Weiſe an Gewicht zugenommen hat. Unter dieſen Verhältniſſen hat ſich das Eiſen mit einem Beſtandtheile der Luft, mit Sauerſtoff, verbunden, und ferner mit einer gewiſſen Menge Waſſer, welches in gasförmigem Zuſtande immer in der Luft enthalten iſt; das Reſultat dieſer Verbindungen iſt eine neue Subſtanz, völlig verſchieden in

ihren Eigenſchaften von denen, die in ihre Zuſammenſetzung eingegangen ſind.

So zeigen alſo die verſchiedenen Naturkörper, wenn man ſie einander nähert oder mit einander in Berührung bringt, zwei wohl geſchiedene Klaſſen von Erſcheinungen: Erſcheinungen von längerer oder kürzerer Dauer, die ſich durch keine materielle Aenderung in der Zuſammenſetzung der Körper offenbaren; und Erſcheinungen, die eine tiefgehende Veränderung, eine völlige Verwandlung des Weſens und aller Eigenſchaften der Körper herbeiführen.

Die erſte Klaſſe der Erſcheinungen macht einen Theil des Gebietes der Phyſik aus; die zweite Klaſſe gehört der Chemie an. So werden wir alſo ſagen: die Chemie iſt derjenige Theil der Naturwiſſenſchaften, welcher ſich mit den Erſcheinungen beſchäftigt, welche bei der Berührung der Körper eintreten, inſofern dieſe Erſcheinungen eine vollſtändige Aenderung in der Zuſammenſetzung dieſer Körper herbeiführen. Da es aber weſentlich iſt, daß die Körper, die man ſo auf einander wirken läßt, vorher deutlich bezeichnet werden, und daß man ſich mit ihren hauptſächlichen, für ſie characteriſtiſchen Eigenſchaften vorher vollkommen bekannt gemacht hat, ſo muß die chemiſche Wiſſenſchaft nothwendig auch einen beſchreibenden Theil umfaſſen, in welchem man für jeden Körper, ſo zu ſagen, ſein Signalement zu geben hat, eine Bezeichnung, nach der es möglich ſein wird, ihn nachher unter allen Umſtänden wiederzuerkennen.

§ 2. **Unterſcheidung der Körper in einfache und in zuſammengeſetzte Körper.** — Die Chemiker theilen die Körper ein, in einfache und in zuſammengeſetzte Körper. Zuſammengeſetzte Körper ſind diejenigen, welche man in mehrere verſchiedene Subſtanzen zerlegen kann, die ſich nun durch ihre Eigenſchaften, ſowohl von einander, als auch von der Subſtanz, woraus ſie abſtammen, unterſcheiden. So kann unſer gewöhnliches Kochſalz in zwei Subſtanzen, das Chlor und das Natrium, zerlegt werden; der Salpeter läßt ſich zerlegen in Kali und in Salpeterſäure. Dieſe beiden letzteren Subſtanzen ſind ſelbſt noch zuſammengeſetzte Körper; denn aus dem Kali läßt ſich Kalium und Sauerſtoff erhalten, und

1*

aus der Salpeterſäure: Sauerſtoff und Stickſtoff. Dagegen ſind Chlor, Natrium, Kalium, Sauerſtoff und Stickſtoff bei allen Behandlungen, denen man ſie bis jetzt in unſeren Loboratorien hat unterwerfen können, nie in andere Grundſtoffe zerlegt, was dann die Chemiker beſtimmt hat, ſie als einfache Körper zu betrachten.

Man nennt alſo diejenigen Körper einfach, welche ſich, nachdem wir ſie den verſchiedenen Behandlungen unterworfen haben, die wir heutiges Tags in unſern Laboratorien ausführen können, nicht in andere Subſtanzen zerlegt haben. Wir wollen damit nicht behaupten, daß dieſe Körper wirklich einfache ſind; es iſt ſehr wohl möglich, daß die zukünftigen Fortſchritte der Wiſſenſchaft es uns in der Folge möglich machen werden, Zerlegungen von Verbindungen auszuführen, die unſeren jetzigen Hülfsmitteln Widerſtand geleiſtet haben, und wir werden dann vielleicht eine gewiſſe Anzahl, ja, vielleicht alle diejenigen Körper, die wir heute als einfache anſehen, als zuſammengeſetzte betrachten müſſen.

§ 3. **Theilbarkeit der Materie.** — Die tägliche Erfahrung zeigt uns, daß die Körper in ſehr kleine Theilchen zertheilt werden können; iſt nun aber dieſe Theilbarkeit der Materie unbegrenzt, oder giebt es für ſie eine beſtimmte Grenze, und giebt es alſo Theilchen, die, wenn die Theilung dieſe Grenze erreicht hat, wirklich durch mechaniſche Mittel untheilbar ſind? Die alten Philoſophen haben dieſe Frage vielfach erörtert; doch haben ihre Bemühungen dieſe Frage ihrer Löſung nicht viel näher gerückt. Glücklicher in ihrem Erfolge ſind die Forſchungen der neueren Chemie geweſen; dieſe haben faſt unbeſtreitbar feſtgeſtellt, daß die Theilbarkeit der Materie eine begrenzte iſt. Die Chemiker nehmen an, daß die Körper nach der letztmöglichen Theilung aus ganz außerordentlich kleinen Theilchen beſtehn, die keine weitere Theilung durch mechaniſche Mittel geſtatten. Dieſen Theilchen geben ſie den Namen: Moleküle oder Atome. Die Atome der einfachen Körper ſind natürlich ſelbſt einfach; die der zuſammengeſetzten Körper ſind dagegen zuſammengeſetzte Atome; aber alle dieſe zuſammengeſetzten Atome ſind einander gleich und auf dieſelbe Weiſe zuſammengeſetzt.

§ 4. **Verſchiedene Zuſtände der Körper.** — Die Körper ſtellen ſich uns unter drei verſchiedenen Zuſtänden dar; dieſe ſind:

der feſte, der tropfbar=flüſſige und der gasförmige Zuſtand. Einige Körper laſſen ſich in allen drei Zuſtänden erhalten; ſo zeigt ſich das Waſſer, welches bei der gewöhnlichen Temperatur unſerer Klimate tropfbar=flüſſig iſt, während der ſtarken Winterkälte in feſtem Zuſtande, in Geſtalt von Eis; und wenn wir es der Einwirkung der Wärme ausſetzen, ſo können wir es leicht in den luftförmig=flüſſigen oder Dampf=Zuſtand verſetzen. Eine große Anzahl von Körpern konnte bisher nur in zwei Zuſtänden erhalten werden, nämlich im feſten und im tropfbarflüſſigen Zuſtande; dahin gehören die meiſten Metalle: Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Gold u. a. Einige, wie: Eiſen, Platin, fordern, um nur aus dem feſten Zuſtande in den tropfbar=flüſſigen übergeführt zu werden, ſchon die höchſten Hitzgrade, die wir in unſern Oefen hervorzubringen vermögen. Man iſt in neuerer Zeit dahin gelangt, mit Hülfe der Säule viel höhere Temperaturen zu erhalten, die hingereicht haben, mehrere Metalle, wie Silber, Kupfer u. a., in Gas zu verwandeln.

Die meiſten Subſtanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ſind, gehen in den tropfbar=flüſſigen Zuſtand über, wenn man ſie gleichzeitig einem ſtarken Drucke und einer ſehr niedrigen Temperatur ausſetzt. Waſſerſtoff=, Stickſtoff= und Sauerſtoff=Gas ſind die einzigen, welche bisher den Verſuchen, ſie tropfbar=flüſſig zu erhalten, widerſtanden haben; man kann aber kaum daran zweifeln, daß auch dieſe Gaſe tropfbar=flüſſig werden, wenn man Mittel anwenden wird, wodurch ſie einem kräftigeren Drucke und größerer Kälte ausgeſetzt werden können.

Die meiſten Gaſe, die tropfbar=flüſſig erhalten ſind, hat man durch Anwendung bedeutender Abkühlung in den feſten Zuſtand übergeführt. Es hat hiezu ausgereicht, daß man allmählig den Druck, unter welchem das Gas tropfbar=flüſſig erhalten wurde, aufhob; dieſes ſtrebt nun den gasförmigen Zuſtand wieder anzunehmen; dazu bedarf es aber der Abſorption einer gewiſſen Menge latenter Wärme, welche das ſich bildende Gas dem noch flüſſig gebliebenen Theile entzieht, wobei dann die Temperatur dieſes Theiles oft hinlänglich erniedrigt wird, um die Flüſſigkeit zum Gefrieren zu bringen.

Man kann daraus ſchließen, daß alle Naturkörper fähig ſein würden, alle drei Zuſtände anzunehmen, wenn man ſie unter die dazu günſtigen Bedingungen von Temperatur und Druck verſetzen würde. Wir bemerken indeſſen, daß eine große Anzahl feſter Körper nicht geſchmolzen werden kann, weil ſie ſich zerſetzen, wenn man ſie der Wirkung der Wärme ausſetzt. So, z. B., zerſetzt ſich der kohlenſaure Kalk in der Rothglühhitze, indem er einen ſeiner Beſtandtheile, die Kohlenſäure, gasförmig entweichen läßt, und er hat bei dieſer Temperatur noch keine Schmelzung erlitten. Man kann nun aber das Entweichen der Kohlenſäure verhindern, indem man den kohlenſauren Kalk in einen Flintenlauf luftdicht einſchließt: er ſchmilzt dann bei einer Temperatur, die wenig höher liegt, als diejenige, wobei der Körper zerſetzt wurde, wenn er ſich unter dem Drucke der Atmoſphäre befand.

§ 5. **Aggregations- oder Cohäſions-Kraft.** — Die Kraft, welche die ähnlichen Moleküle oder Atome eines einfachen oder zuſammengeſetzten Körpers zuſammenhält, trägt den Namen der Kraft der Aggregation oder der Cohäſion. In den feſten Körpern iſt dieſe Kraft ſehr groß, bei tropfbar-flüſſigen Körpern iſt ſie kaum wahrnehmbar, und bei den elaſtiſch-flüſſigen iſt ſie gänzlich null; bei dieſen letzteren ſtoßen ſich die Theilchen, im Gegentheil, ab, und werden in dem zwiſchen ihnen gerade ſtattfindenden Abſtande nur durch den Druck erhalten, welcher auf die Wände des Behälters ausgeübt wird, der das Gas einſchließt.

§ 6. **Chemiſche Verwandtſchaft.** — Die Kraft, welche die einfachen Atome vereinigt, aus denen ein Atom eines zuſammengeſetzten Körpers ſich bildet, heißt: chemiſche Verwandtſchaft. Vermöge dieſer Kraft verbinden ſich die Atome von einfachen Körpern, um zuſammengeſetzte Körper zu bilden. Die chemiſche Verwandtſchaft zeigt ſich ſehr verſchieden nach den Verhältniſſen, in welche die Körper ſich verſetzt finden; ſie wird nicht leicht thätig zwiſchen feſten Körpern, weil bei dieſen die Berührung der Atome unter einander nicht vollkommen genug werden kann. Wenn die chemiſche Verwandtſchaft ſich frei äußern ſoll, ſo iſt es nöthig, daß der Zuſammenhang der Atome der Körper aufgelöſt wird; dieſe Auflöſung des Zuſammenhangs der Atome findet aber bei

einem mechaniſchen Pulveriſiren nur auf unvollkommene Weiſe ſtatt; man muß alſo die Körper in den tropfbar-flüſſigen oder in den gasförmigen Zuſtand überführen. Die alten Chemiker drückten dieſe Thatſache mit den Worten aus: Corpora non agunt, nisi soluta. In vielen Fällen reicht es hin, daß der Zuſammenhang der Atome in dem einen der beiden Körper aufgelöſt, d. h., daß einer in den tropfbar-flüſſigen oder in den gasförmigen Zuſtand verſetzt ſei.

Die chemiſche Verwandtſchaft zwiſchen zwei Körpern zeigt ſich nach der Temperatur ſehr verſchieden. So verbinden ſich Kalk und Kohlenſäure bei gewöhnlicher Temperatur ſehr leicht, um kohlenſauren Kalk zu bilden; aber bei Rothglühhitze zerſetzt ſich der kohlenſaure Kalk, indem er ſeine Kohlenſäure entweichen läßt. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt alſo die chemiſche Verwandtſchaft zwiſchen Kalk und Kohlenſäure beträchtlich groß, während ſie bei Rothglühhitze gleich Null iſt.

§ 7. **Geſetz der vielfachen Proportionen.** — Wenn zwei einfache Körper, A und B, ſich verbinden, ſo wird ſich 1 Atom von A mit 1, 2, 3, 4...... Atomen von B verbinden, oder auch 2 Atome von A werden ſich mit 3, 5, 7...... Atomen von B verbinden, oder endlich 3 Atome von A können ſich verbinden mit 5, 7...... Atomen von B, und ſo weiter. Es iſt demnach klar, daß die Gewichtsmengen der zwei Subſtanzen, A und B, die man in den verſchiedenen Verbindungen, welche ſie bilden können, finden wird, unter einander in einem rationalen und commenſurablen Verhältniſſe ſtehen. Dieſe Thatſache, die ſich durch die Erfahrung vollſtändig beſtätigt hat, iſt der Hauptbeweis, auf den wir uns berufen, um die begrenzte Theilbarkeit der Materie, ſo wie die Exiſtenz untheilbarer Atome oder Moleküle feſt zu ſtellen. Die Erfahrung zeigt ſelbſt, daß die einfachſten Verhältniſſe gerade die ſind, welche am häufigſten vorkommen; ſo findet man gewöhnlich bei den zuſammengeſetzten Körpern die Verhältniſſe von 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, oder die von 2:3, 2:5, 2:7. Dieſes Geſetz, welches die Verhältniſſe beſtimmt, nach denen ſich zwei Körper verbinden, führt den Namen: Geſetz der vielfachen Proportionen. In der

Folge werden wir, in dem Maaße, wie wir im Studium der zuſammengeſetzten Körper fortſchreiten, die Ergebniſſe kennen lernen, welche dies Geſetz auf eine unumſtößliche Weiſe feſtſtellen.

§ 8. **Von den verſchiedenen phyſikaliſchen und organoleptiſchen Charakteren, die zur näheren Bezeichnung der Körper dienen.** — Um die Körper näher zu bezeichnen, um ein Signalement derſelben aufzuſtellen, bedienen wir uns verſchiedener Charaktere derſelben, die bald im äußern Anſehn oder in phyſikaliſchen Eigenſchaften der Körper begründet ſind, bald in den Eindrücken, welche ſie auf unſere Organe hervorbringen. Die erſteren heißen: phyſikaliſche Charaktere, die letzteren haben den Namen der organoleptiſchen Charaktere erhalten.

Die hauptſächlichſten phyſikaliſchen Charaktere, deren die Chemiker ſich zur Bezeichnung der Körper bedienen, ſind folgende:

1. Die verſchiedenen Zuſtände des Körpers, d. h. die Bedingungen von Temperatur und Druck, unter welchen der Körper den feſten, den tropfbar-flüſſigen oder den gasförmigen Zuſtand annimmt.
2. Seine Farbe in ſeinen verſchiedenen Zuſtänden.
3. Die Art ſeines Glanzes, wenn dieſer durch Vergleichung bezeichnet werden kann. So ſagt man: Metall-, Glas-, Harz-Glanz, u. ſ. w.
4. Seine mehr oder weniger große Härte, wenn der Körper ſich in feſtem Zuſtande befindet, oder ſeine mehr oder weniger vollkommene Flüſſigkeit, wenn er tropfbar-flüſſig iſt.
5. Seine ſpecifiſche Schwere, oder ſeine Dichtigkeit; d. h. das Gewicht einer Maaßeinheit des Körpers.
6. Die regelmäßigen oder die Kryſtallformen, welche der Körper annimmt.
7. Das Anſehn, welches die friſche Bruchfläche des Körpers darbietet, wenn letzterer feſt iſt. So bezeichnet man den Bruch als: glaſig, kryſtalliniſch, blättrig oder kleine Kryſtalle zeigend, körnig, u. ſ. w.

Die organoleptiſchen Charaktere beziehen ſich auf die Eindrücke, welche ein Körper auf die Sinnesorgane des Geſchmacks, des Geruchs und auf den Taſtſinn hervorbringt; ſo bezeichnet man durch

Vergleichung den Geſchmack und Geruch eines Körpers; man ſagt ferner: er iſt rauh, fett u. ſ. w. anzufühlen.

Unter den phyſikaliſchen Charakteren, die wir ſo eben aufgezählt haben, giebt es einige, welche einer genauen numeriſchen Meſſung fähig ſind; ſie haben deshalb höheren Werth für die Beſtimmung eines Körpers. Dahin gehören: das ſpecifiſche Gewicht des Körpers und die Temperaturen, bei denen er einen andern Zuſtand annimmt. Die genaue Beſtimmung ſeiner Kryſtallform bietet gleichfalls einen der weſentlichſten Charaktere dar; das Studium dieſer Kryſtallformen ſpielt eine große Rolle bei unſeren Claſſificationen der Körper, ſo wie auch in den heutigen chemiſchen Theorieen.

§ 9. **Von den Kryſtallformen.** — Wenn man die verſchiedenen feſten Körper, die man in der Natur antrifft, oberflächlich betrachtet, ſo möchte man glauben, daß ihre äußere Form nichts Regelmäßiges darbietet und daß ſie ſich unendlich verſchieden geſtalten können; widmet man dieſen Körpern aber ein genaueres Studium, ſo erkennt man, daß die meiſten, unter gewiſſen Umſtänregelmäßige Formen annehmen können, die einander völlig gleich ſind bei den verſchiedenen Individuen einer und derſelben Subſtanz; es zeigen ſogar die meiſten Subſtanzen, die uns unter unregelmäßigen äußeren Formen erſcheinen, in ihrem friſchen Bruche deutliche Zeichen einer regelmäßigen oder kryſtalliniſchen Textur; ſo daß die ganze Maſſe des Körpers nichts iſt, als eine Anhäufung einer unendlichen Menge kleiner in einander gekeilter Kryſtalle. Dieſe unausgebildeten Kryſtalle ſind oft ſo klein, daß nur die Unterſuchung des Bruches unter der Lupe oder unter dem Mikroſkop ſie uns erkennen läßt, wonach man wohl vermuthen kann, daß es noch viel kleinere giebt, die unſeren Mitteln der Beobachtung ganz entgehen.

Die kryſtalliniſche Textur der Körper, weit entfernt, ein Ausnahmsfall zu ſein, findet ſich, im Gegentheil, bei weitem bei den meiſten derſelben.

Die Mehrzahl der Subſtanzen, die wir in unſeren Laboratorien darſtellen, ſind fähig zu kryſtalliſiren, d. h., regelmäßige geometriſche Formen anzunehmen; und wir bemerken, daß, wenn

dieſer Vorgang unter den nämlichen Umſtänden ſtattfindet, die Formen der verſchiedenen Kryſtall-Individuen unter einander völlig gleich ſind, und zwar geht dies ſo weit, daß dieſe Formen einen der ſicherſten Charaktere abgeben für die Unterſcheidung der kryſtalliſirten Subſtanzen von einander.

Die Kryſtallformen, welche die verſchiedenen Naturkörper annehmen, ſcheinen auf den erſten Blick unbegrenzt veränderlich; ein aufmerkſames Studium dieſer verſchiedenen Formen hat aber einige allgemeine Geſetze erkennen laſſen, denen dieſe Formen gehorchen, wodurch auch die Zahl der letzteren bedeutend eingeſchränkt wird.

Die Betrachtung der Kryſtallformen der Körper nimmt in den chemiſchen Theorieen bereits einen wichtigen Platz ein. Dieſe Wichtigkeit wird aber noch viel größer werden, wenn die Wiſſenſchaft der Kryſtallographie mehr verbreitet ſein wird, und wenn die Chemiker feſt daran halten werden, die Kryſtallform der Körper, welche ſie ſtudiren, mit Genauigkeit zu beſtimmen. Es ſchien mir nothwendig, hier die Anfangsgründe dieſer Wiſſenſchaft auseinander zu ſetzen, für die übrigens vom Leſer nichts verlangt wird, als die elementare Geometrie.

Anfangsgründe der Kryſtallographie.

§ 10. Die Kryſtallformen ſind begrenzt von ebenen Flächen, und im Allgemeinen entſpricht jeder ebenen Fläche an dem Kryſtalle eine Fläche, welche ihr genau parallel iſt, wenigſtens ſobald der Kryſtall frei liegt und in ſeinem ganzen Umfange regelmäßig ausgebildet iſt. Am häufigſten ſind aber die Kryſtalle auf oder in eine feſte Maſſe mehr oder weniger eingewachſen, ſo daß man nur ein Ende des Kryſtalls ſieht, und nur eine Kryſtallhälfte beobachten kann; es iſt demnach häufig ſchwierig, den Satz über den zwiſchen je zwei Flächen ſtattfindenden Parallelismus, den wir ſo eben aufgeſtellt haben, zu beweiſen; es giebt nun aber faſt keine eingewachſene Kryſtalle, die man nicht auch bisweilen iſolirt und vollſtändig ausgebildet gefunden hätte; in dieſem Falle beſtätigt ſich dann der obige Satz. Die Analogie führt uns zu der

Annahme, daß es eben ſo bei allen Kryſtallen ſein würde, wenn ſie nicht aufgewachſen wären, und wir ſtellen ſie uns demnach gewöhnlich vollſtändig vor mit ihren beiden Enden.

§ 11. Die Kryſtalle haben immer ausſpringende, niemals einſpringende Winkel. Betrachtet man eine Zuſammenhäufung einer großen Anzahl von Kryſtallen, z. B., eine Höhlung eines Geſteins, deren Wände mit Kryſtallen bedeckt ſind, was die Mineralogen eine Kryſtalldruſe nennen, oder eine Kryſtalliſation, wie wir ſie in unſeren Laboratorien erhalten, ſo bemerkt man daran viele einſpringende Winkel, wonach es ſcheinen könnte, daß obiger Satz dadurch ſeine Kraft verlöre; ſolche einſpringende Winkel ſind aber nur das Product des Verwachſens zweier Kryſtallindividuen, und finden ſich nie an einem iſolirten Kryſtallindividuum.

§ 12. **Spaltbarkeit.** — Die kryſtalliſirten Subſtanzen laſſen ſich nicht nach allen Richtungen mit gleicher Leichtigkeit zerbrechen; im allgemeinen folgt der Bruch ebenen Flächen. Dieſer Bruch nach ebenen Flächen läßt ſich an demſelben Kryſtalle unbeſtimmt oft wiederholen, doch ſich ſtets parallel bleibend, ſo daß die Subſtanz in eine große Menge von Blättern mit parallelen Flächen zertheilt werden kann. Dieſe Art des Bruches heißt: der blättrige Bruch. Seit langer Zeit iſt dieſe Eigenthümlichkeit der Kryſtalle den Steinſchneidern bekannt, die dieſelbe benutzen beim Schneiden der Edelſteine. So bietet der Diamant einen blättrigen Bruch dar nach vier verſchiedenen Richtungen; die Steinſchneider benutzen dies, wenn ſie ſchadhafte Stellen von jenem abbrechen wollen, und kürzen dadurch die Arbeit des Diamant-Schneidens beträchtlich ab. Sie nennen dieſe Arbeit das Spalten oder das Kloven des Diamants. Die ſo durch den Bruch an einem Kryſtalle erhaltenen parallelen Flächen nennt man: Spaltungs-Flächen oder Blätterdurchgänge.

Daß ein und derſelbe Kryſtall Blätterdurchgänge nach mehreren Richtungen zeigt, drückt man dadurch aus, daß man ſagt: er zeigt mehrere Blätterdurchgänge; es läßt ſich dann aber die Spaltuung nach den verſchiedenen Richtungen nicht immer gleich leicht ausführen. Gewiſſe Blätterdurchgänge laſſen ſich durch den Bruch ſehr leicht nachweiſen, ſelbſt dann, wenn man die Rich-

tung des Bruches ganz dem Zufalle überläßt; andere hingegen laſſen ſich nur mit mehr Vorſicht erhalten, und dennoch ſind ſie dann oft nur ſehr unvollkommen. So bietet der kohlenſaure Kalk drei gleich leichte Blätterdurchgänge dar, die gegen einander unter Winkeln von 105° 5′ geneigt ſind, welche bewirken, daß dieſe Subſtanz immer in rhomboëdriſche Stücke zerbricht. Der ſchwefelſaure Kalk zeigt ebenfalls drei Blätterdurchgänge, wovon aber der eine viel leichter iſt, als die beiden anderen; es folgt daraus, daß der Kryſtall eine Neigung hat, ſich in Blätter zu theilen; mittelſt einer Lancette kann man auch leicht äußerſt dünne Blättchen davon abtrennen. Verſucht man dann die Blättchen zwiſchen den Fingern zu zerbrechen, ſo zeigen ſich die anderen Blätterdurchgänge unmittelbar, und veranlaſſen die Bildung parallelogrammiſcher Blätter.

§ 13. **Spaltungskörper.** — Die Vereinigung der Spaltungsebenen bildet eine geometriſche Figur, die bei allen Individuen der nämlichen kryſtalliſirten Subſtanz ſich gleich bleibt; man nennt dieſe Figur den Spaltungskörper.

§ 14. **Kryſtall-Kanten.** — Die Linien, in welchen die Flächen des Kryſtalls ſich ſchneiden, nennt man die Kanten eines Kryſtalls. Man unterſcheidet ſtumpfe Kanten und ſpitze Kanten. jenachdem die Flächen, welche dieſe Kanten beſtimmen, unter ſich einen ſtumpfen oder einen ſpitzen Winkel bilden.

§ 15. **Kryſtall-Ecken.** — Drei oder mehrere Flächen, die in einem Punkte zuſammenſtoßen, bilden eine körperliche Ecke, welche die Mineralogen einfach eine Ecke des Kryſtalls nennen. Man theilt die Ecken ein nach der Zahl der ſie bildenden Flächen; ſo ſagt man: eine dreiflächige Ecke (Fig. 1); eine vierflächige Ecke (Fig. 2); eine ſechsflächige Ecke (Fig. 3); u. ſ. w.

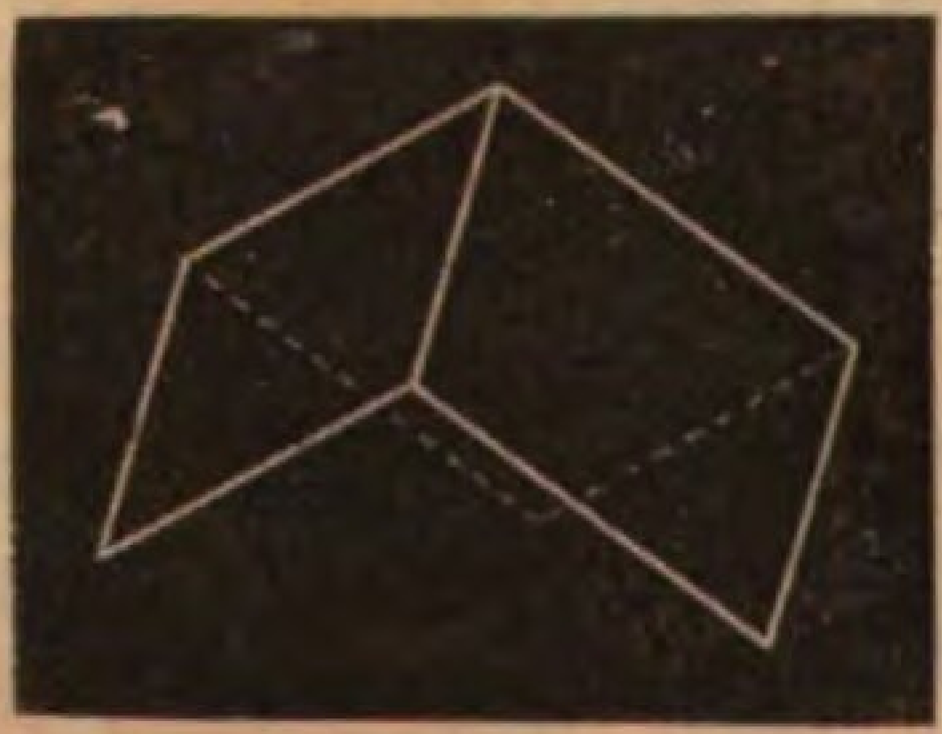


Fig. 1.

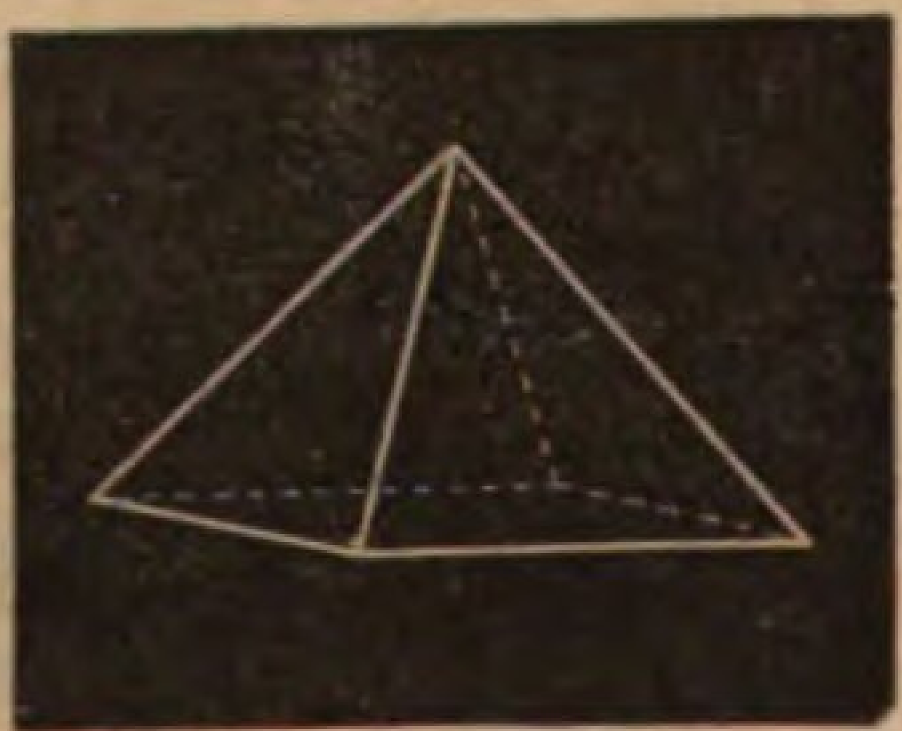


Fig. 2.

Fig. 3.

§ 16. **Einfache und zuſammengeſetzte Formen.** — Zuweilen ſind die Kryſtalle nur von Flächen begrenzt, welche unter ſich ähnlich ſind. Solche ſind: das reguläre Oktaëder, gebildet aus acht gleichſeitigen Dreiecken (Fig. 4); das reguläre Hexaëder oder der Würfel, der von 6 quadratiſchen Flächen umgrenzt wird (Fig. 5); das Hexagonal-Dodekaëder, von 12 gleichſchenkligen Dreiecken gebildet (Fig. 6). Dieſe Formen nennt man *einfache Formen.*

Fig. 4.

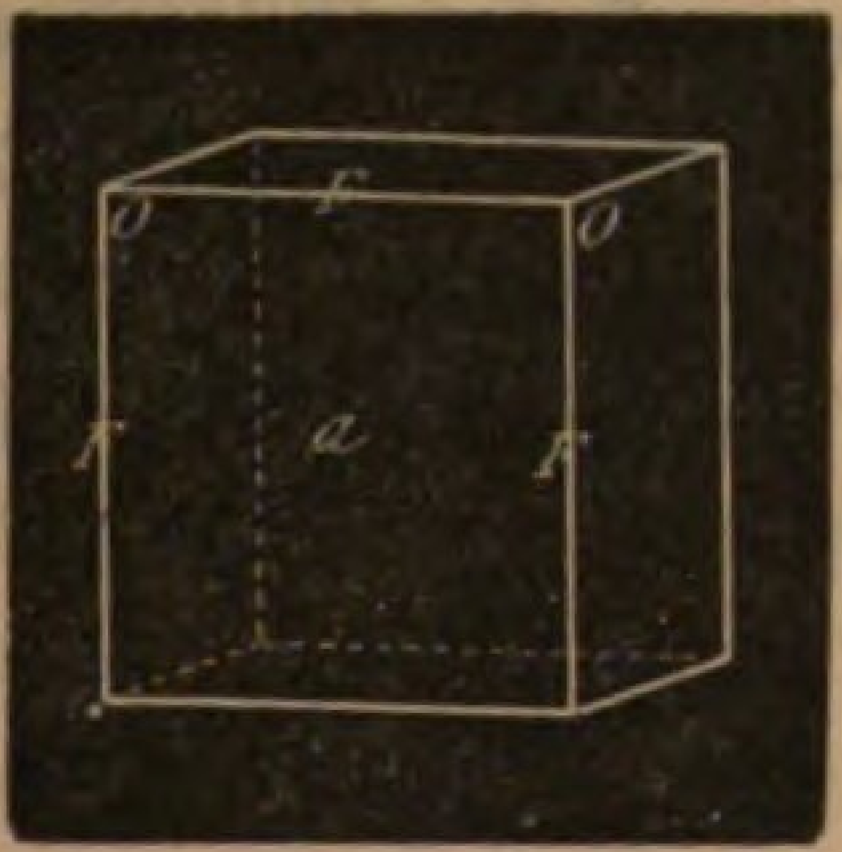


Fig. 5.

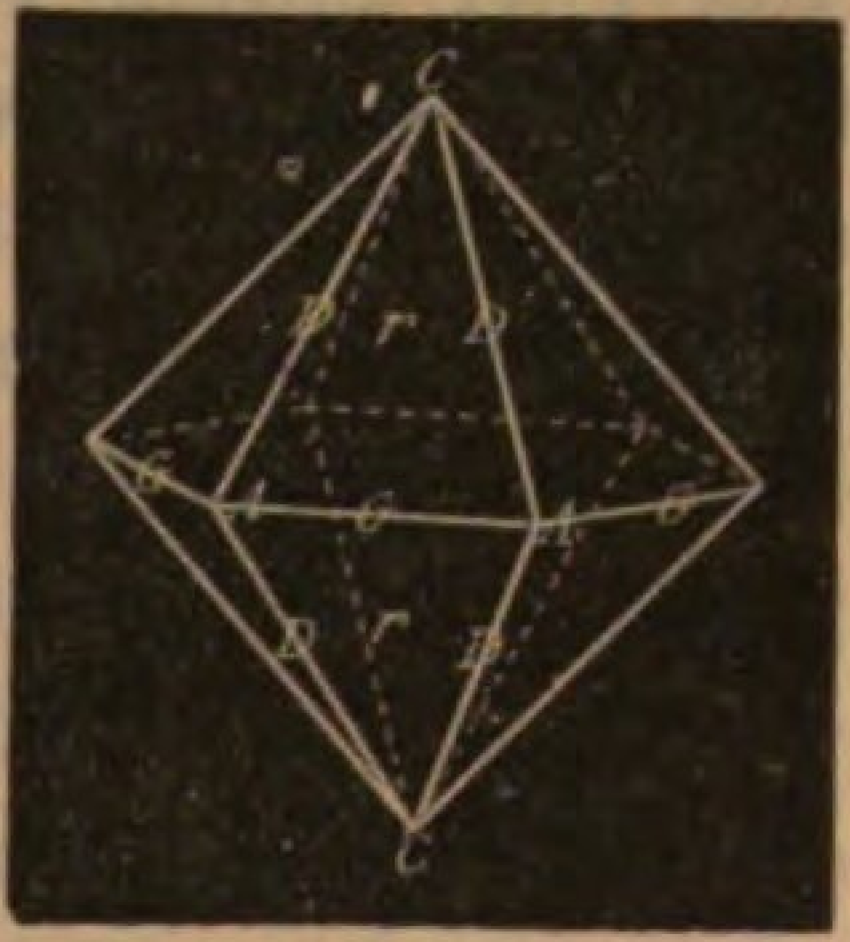


Fig. 6.

Diejenigen Formen aber, welche Flächen verſchiedener Art in ſich enthalten, nennt man *zuſammengeſetzte Formen.* Die Fig. 7 ſtellt eine zuſammengeſetzte Form dar; ſie wird gebildet von 6 quadratiſchen Flächen und 8 gleichſeitigen Dreiecken. Die Fig. 8 iſt gleichfalls eine zuſammengeſetzte Form, welche von 6 Rechtecken und 12 gleichſchenkligen Dreiecken gebildet wird.

Fig. 7.

Wenn man an einem Kryſtalle von zuſammengeſetzter Form ſich alle Flächen gleicher Art ſo erweitert denkt, daß die Flächen anderer Art verſchwinden, ſo erhält man eine einfache Form. So erhält man durch die Erweiterung der dreieckigen Flächen in Fig. 7 das reguläre Oktaëder (Fig. 4). Läßt man dagegen die quadratiſchen Flächen ſich vergrößern bis zum Verſchwinden der dreieckigen Flächen, ſo erhält man das Hexaëder (Fig. 5).

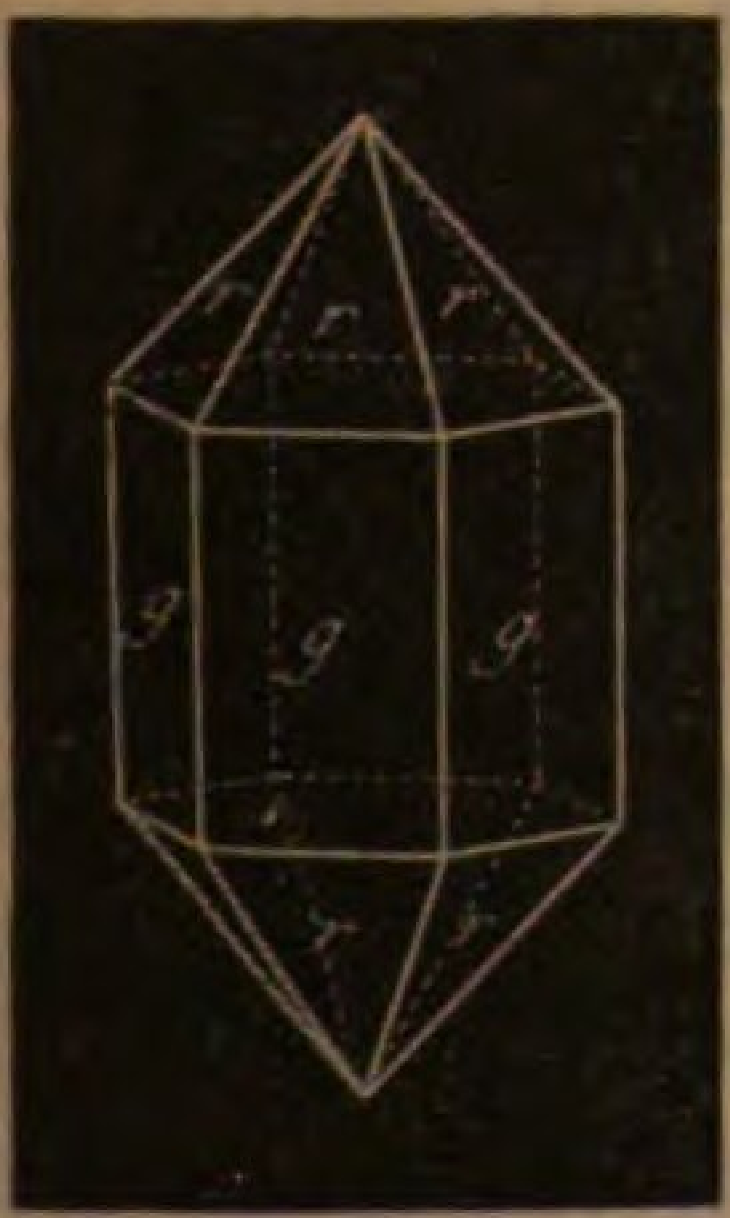


Fig. 8.

Man erſieht hieraus, daß die zuſammengeſetzten Formen aus der Kombination ſo vieler einfacher Formen hervorgehen, als es Flächen verſchiedener Art in den zuſammengeſetzten Formen giebt; wir können alſo die eben beſprochene Form (Fig. 7) eine Kombination des Oktaëders und des Hexaëders nennen.

Oft ereignet es ſich, daß man durch Erweiterung der Flächen von der nämlichen Art an einem Kryſtalle von zuſammengeſetzter Form, eine nicht allſeitig begrenzte Form erhält, welche für ſich allein keinen Kryſtall begrenzen kann. Wenn man ſich, z. B., die 6 rechteckigen Flächen in Fig. 8 verlängert denkt, ſo erhält man ein reguläres Prisma mit 6 Flächen, für deren Verlängerung keine Grenze gegeben iſt. Verlängert man dagegen die 12 dreieckigen Flächen, ſo erhält man einen geſchloſſenen Körper, das Hexagonal-Dodekaëder (Fig. 6).

Es iſt klar, daß die Flächen, welche einen nicht geſchloſſenen Körper liefern, für ſich allein keinen Kryſtall bilden können; ſie müſſen ſich ſtets in Kombination zeigen, ſei es nun mit Flächen, welche bei ihrer Erweiterung einen geſchloſſenen Körper bilden, oder ſei es mit Flächen, welche, erweitert, offene oder unbeſtimmte Formen liefern.

§ 17. **Herrſchende Formen und Nebenformen.** — Im Allgemeinen iſt eine der einfachen Formen, aus denen eine zuſammengeſetzte Kryſtallform gebildet iſt, mehr entwickelt, als die übrigen, und ertheilt dann dem Kryſtalle in Bezug auf ſein allgemeines Ausſehn den Hauptcharakter. Dieſe Form bekommt dann den Namen der herrſchenden Form, während die andern in die Kombination eingehenden Formen: Nebenformen, und ihre Flächen oft Abänderungsflächen genannt werden. So ſtellen die Figuren 9 und 10 beide Kombinationen vom Oktaëder und Hexaëder dar; aber in Fig. 9 ſind die dem Oktaëder angehörigen Flächen o viel mehr entwickelt, als die kleinen

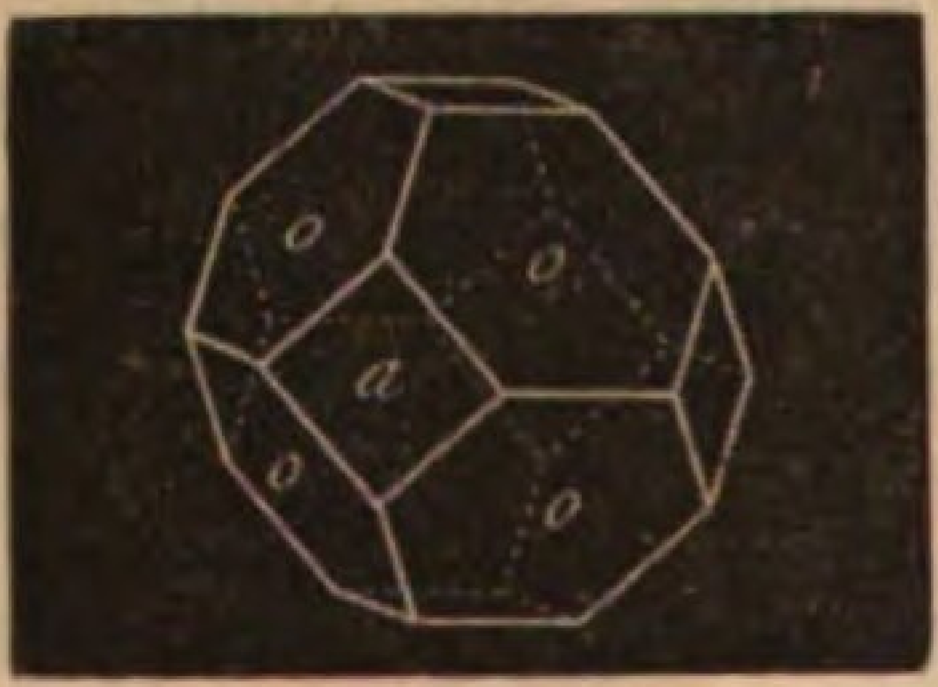


Fig. 9.

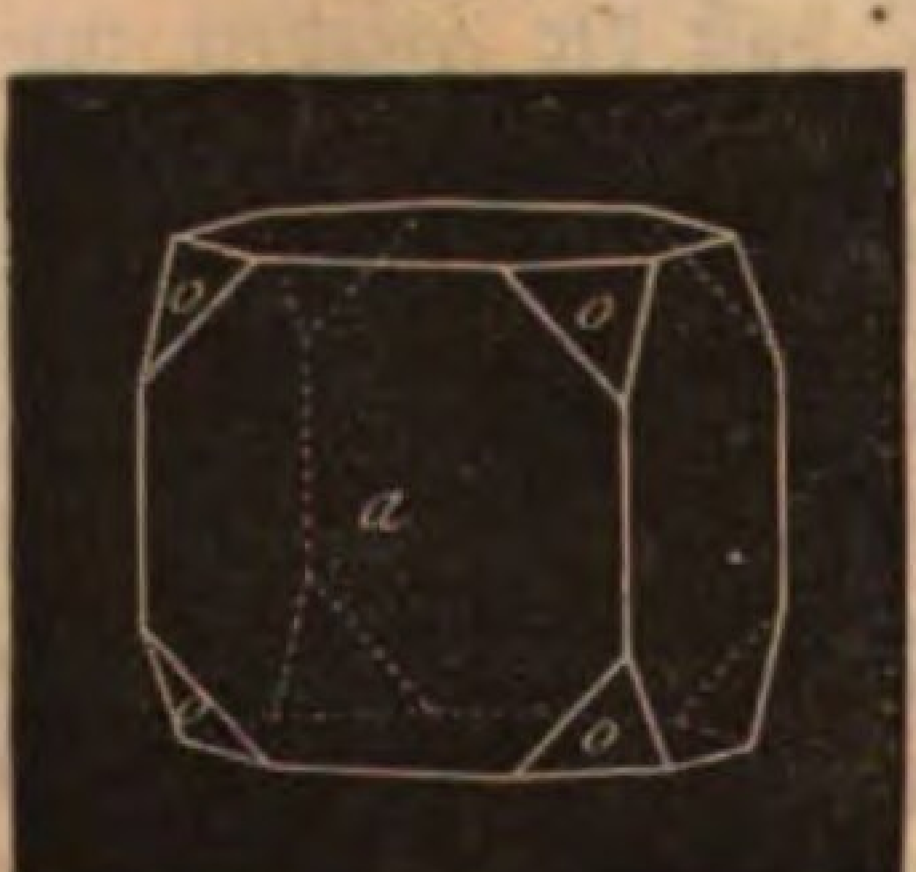


Fig. 10.

dem Hexaëder zugehörenden Flächen a; ſo daß der Kryſtall ein oktaëdriſches Ausſehn hat und man alſo ſagen kann, daß ſeine Form ein durch die Flächen des Hexaëders modificirtes Oktaëder iſt. Dagegen zeigt Fig. 10 das Ausſehn des herrſchenden Würfels, und man wird ſie bezeichnen als: ein durch die Flächen des Oktaëders modificirtes Hexaëder.

§ 18. **Abſtumpfungen.** — Wenn, bei einer Kombination mehrerer einfacher Formen, eine Kante der herrſchenden Form durch eine Fläche erſetzt iſt, welche dieſer Kante parallel liegt, wie in Fig. 11, ſo ſagt man: die Kante iſt abgeſtumpft, und die Abänderungsfläche heißt: Abſtumpfungsfläche der Kante. Dieſe Abſtumpfungsfläche kann nun entweder gleiche Neigung zeigen gegen die beiden Flächen der herrſchenden Form, welche die abgeſtumpfte Kante einſchließen; man ſagt dann: die Abſtumpfung iſt gerade oder tangential; dies iſt in Fig. 11 der Fall. Findet aber das Gegentheil ſtatt, ſo ſagt man: die Abſtumpfung iſt ſchief.

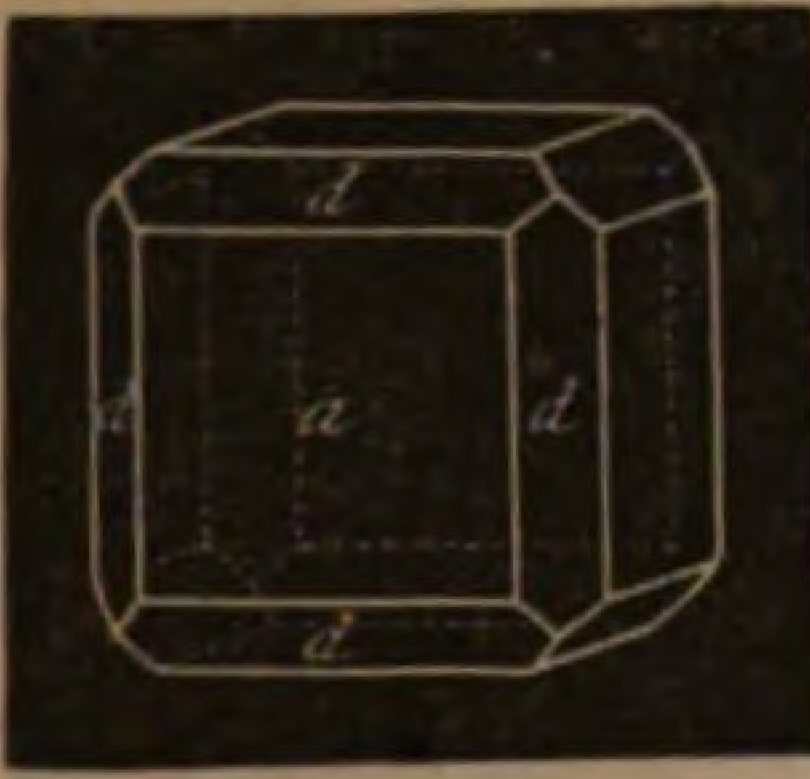


Fig. 11.

Oft ſind die Ecken der herrſchenden Form abgeſtumpft; die Abſtumpfungsflächen ſind etweder gerade oder ſchiefe, je nachdem dieſe Flächen gegen die die Ecke bildenden Flächen der herrſchenden Form gleiche oder ungleiche Neigung haben. Fig. 9 ſtellt ein reguläres Oktaëder dar, deſſen Ecken durch die Flächen des Hexaëders abgeſtumpft ſind; Fig. 10 zeigt ein Hexaëder, deſſen Ecken durch die Flächen des Oktaëders abgeſtumpft ſind. In beiden Figuren ſind die Abſtumpfungen gerade.

Wenn eine Fläche der ſchiefen Abſtumpfung einer Ecke ſich gleich geneigt zeigt gegen die beiden Flächen, welche eine der Kanten dieſer Ecke bilden, ſo ſagt man: ſie ruht ſymmetriſch auf der Kante. Im entgegengeſetzten Falle ſagt man: ſie ruht ſchief auf der Kante.

Ebenſo ſagt man, eine Abſtumpfungsfläche ruht ſymmetriſch auf einer Fläche der herrſchenden Form, wenn die Interſectionslinie dieſer beiden Flächen gleiche Winkel bildet mit den beiden anliegenden Kanten der herrſchenden Fläche; man ſagt da-

gegen, ſie ruht ſchief auf dieſer Fläche, wenn dieſe Winkel ungleich ſind.

Fig. 12.

§ 19. **Zuſchärfungen.** — Die Kanten der herrſchenden Form ſind oft durch zwei, einer ſolchen Kante parallele Flächen erſetzt, die gleich geneigt ſind gegen die anliegenden Flächen; man ſagt in dieſem Falle: die Kante iſt erſetzt durch ein *Zuſchärfung*. Dies findet in Fig. 12 ſtatt, wo die Kanten des Hexaëders durch Zuſchärfungen erſetzt ſind.

§ 20. **Zuſpitzungen.** — Eine Ecke der herrſchenden Form findet ſich oft erſetzt durch eine andere ſtumpfere Ecke; man ſagt dann, daß ſich auf der Ecke eine *Zuſpitzung* gebildet hat. Bisweilen finden ſich die Flächen der Zuſpitzung in gleicher Anzahl wie die Flächen, welche die erſte anfängliche Ecke bildeten, wie in Fig. 13; andere Male ſind ſie nur halb ſo zahlreich, wie in Fig. 14. Die Zuſpitzungsflächen ruhen ſymmetriſch, bald auf den Flächen (Fig. 13), bald auf den Kanten der Ecke (Fig. 14).

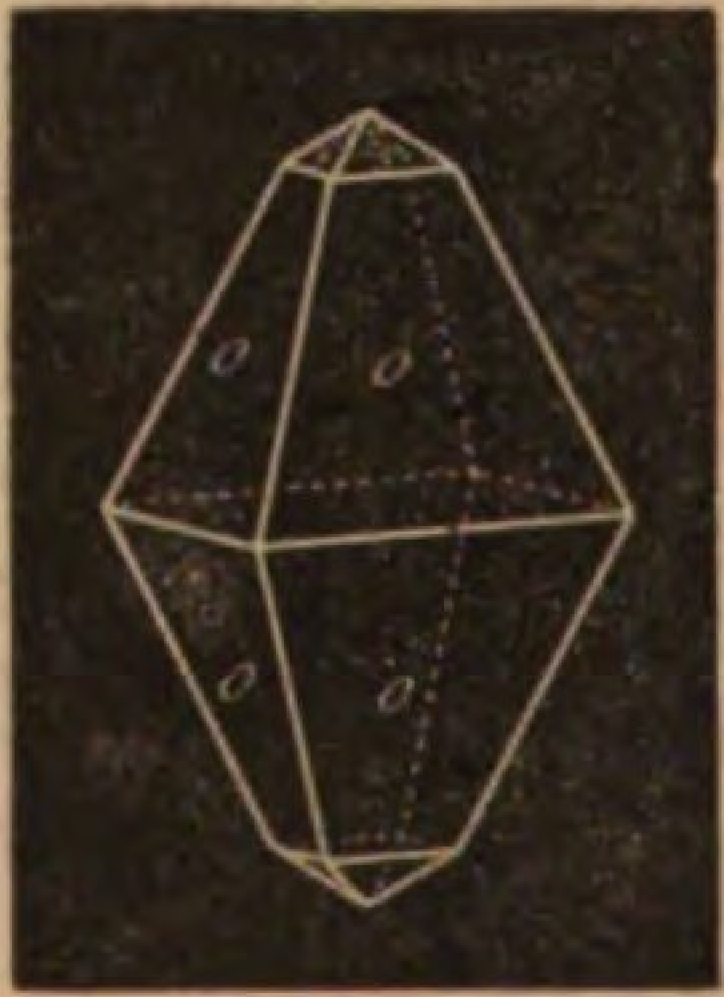


Fig. 13.

Fig. 14.

§ 21. **Kryſtall-Mittelpunkt.** — In einem jeden Kryſtalle, ſei er von einfacher oder von zuſammengeſetzter Form, giebt es einen Punkt, der ſo gelegen iſt, daß jede gerade Linie, die durch ihn hindurchgeht und auf den Flächen des Kryſtalls endigt, in dieſem Punkte in zwei gleiche Theile getheilt wird. Dieſer Punkt iſt der *Kryſtall-Mittelpunkt*.

§ 22. **Kryſtallachſen.** — Bei allen einfachen Formen giebt es gewiſſe Linien, welche durch den Kryſtall-Mittelpunkt gehen, um welche herum die Flächen ſymmetriſch angeordnet ſind; man nennt dieſe Linien *Kryſtallachſen*. Manchmal bietet der Kryſtall mehrere Achſenſyſteme dar, wie z. B. das reguläre Hexaëder. Denn,

verbindet man die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Flächen durch Linien (Fig. 15), ſo erhält man drei auf einander rechtwinklige Linien, welche die oben bezeichnete Eigenſchaft beſitzen, und alſo Achſen ſind; ein zweites Achſenſyſtem erhält man durch Verbindung der gegenüberſtehenden Ecken (Fig. 16); dies giebt ein Syſtem von 4 Achſen, die unter einander Winkel von 70° 32′ bilden; verbindet man endlich die Mittelpunkte von je zwei einander gegenüberliegenden Kanten (Fig. 17), ſo erhält man ein Syſtem von 6 Achſen, welche mit einander Winkel von 60° machen. Alle dieſe Achſen des Hexaëders, die demſelben Syſteme angehören, ſind unter einander gleich.

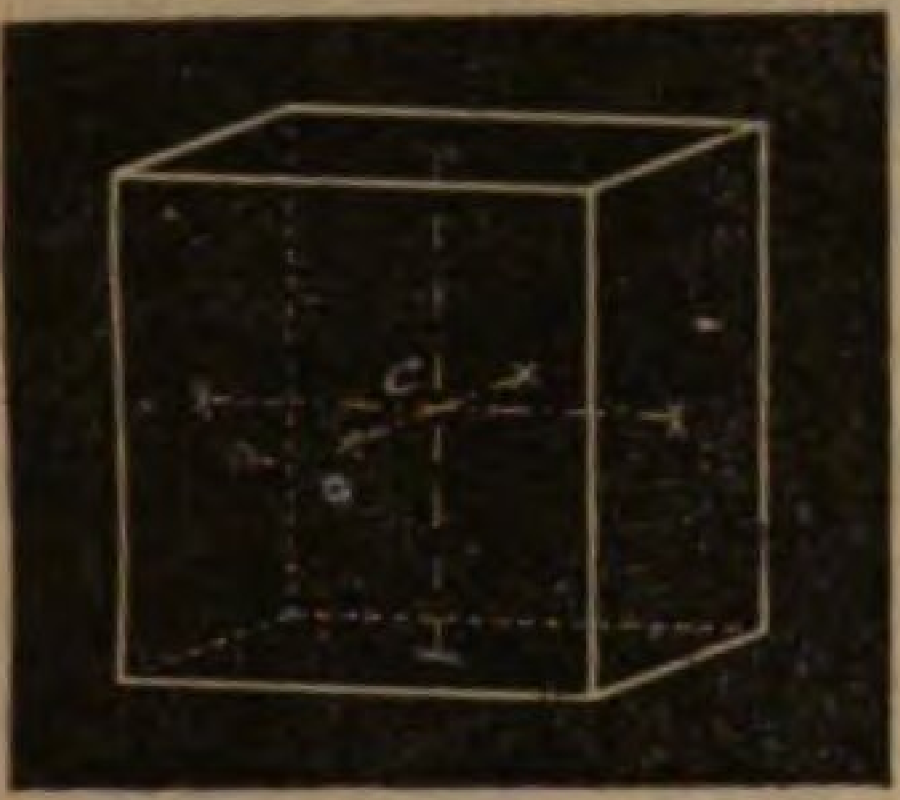


Fig. 15.

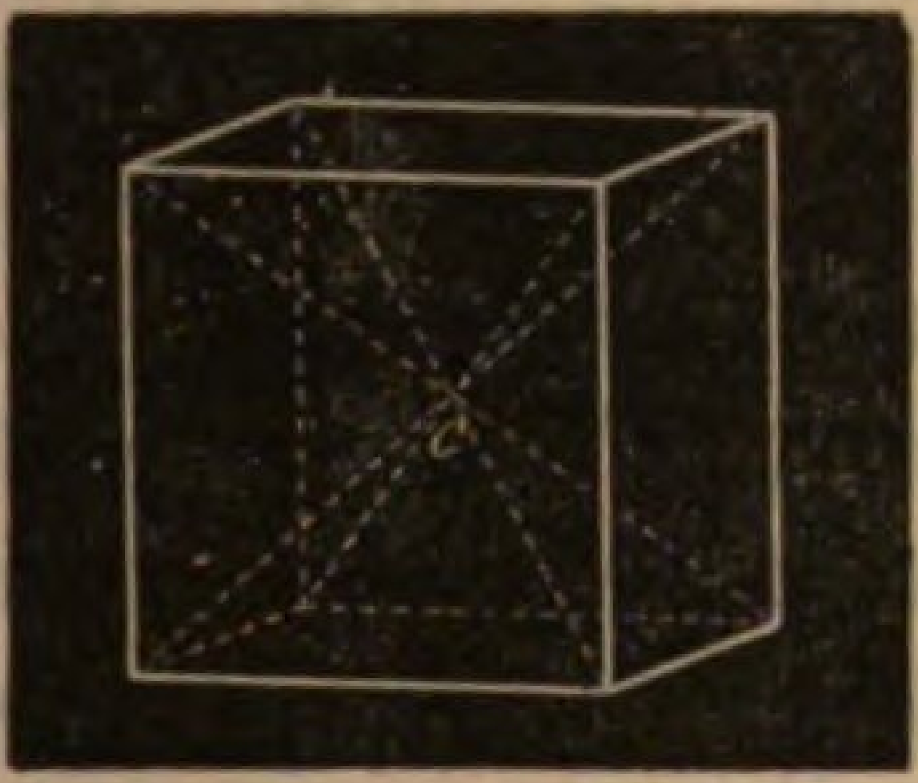


Fig. 16.

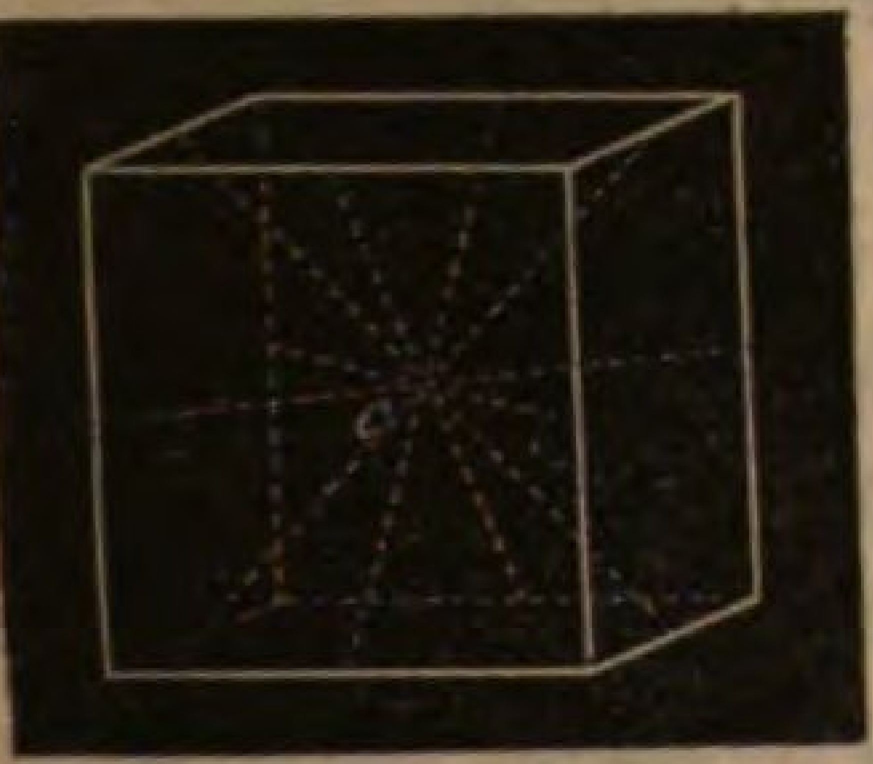


Fig. 17.

Im Hexagonal-Dodekaëder (Fig. 18) erhält man die Achſen durch Verbindung der gegenüberliegenden Ecken; man findet ſo ein Syſtem von drei gleichen horizontalen Achſen, die unter ſich Winkel von 60° bilden, und eine einzelne vertikale Achſe, ſenkrecht auf das Syſtem der drei anderen.

Fig. 18.

Im ſchiefen Oktaëder mit rhombiſcher Baſis, im klinorhombiſchen (Fig. 19), ſind die Achſen ebenfalls die Linien, welche die gegenüber liegenden Ecken verbinden; die Achſen dieſer Figur ſind alle drei ungleich und zwei von ihnen ſchneiden ſich unter ſchiefen Winkeln, während die dritte ſenkrecht auf jenen beiden ſteht.

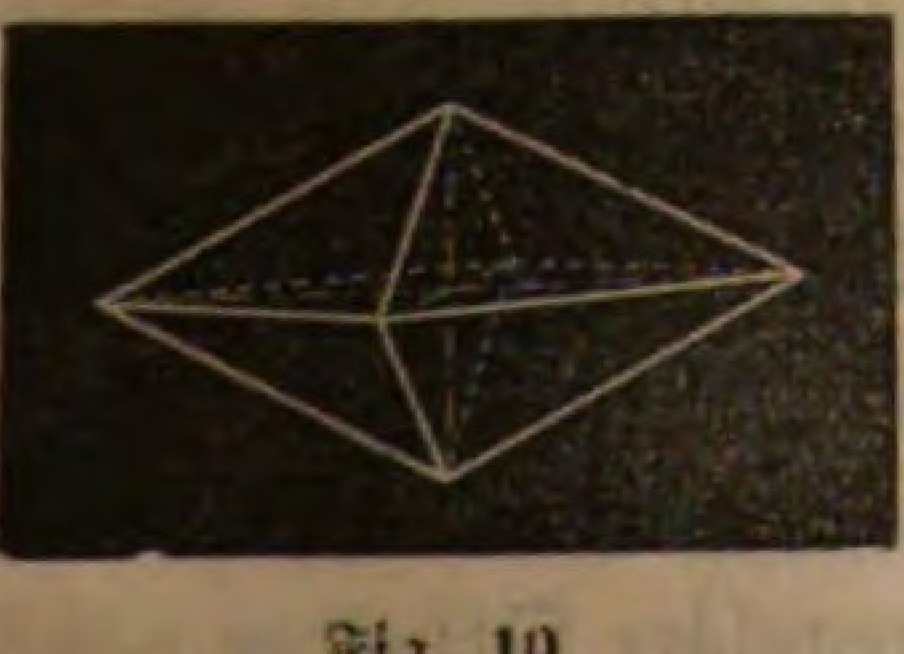


Fig. 19.

§. 23. **Stellung des Kryſtalls.** — Um die verſchiedenen Kryſtallformen mit größerer Leichtigkeit zu ſtudiren, iſt es vortheilhaft, den Kryſtallen eine beſtimmte Stellung zu geben; man iſt dahin übereingekommen, ſie ſo zu ſtellen, daß eine ihrer Achſen vertikal iſt. So nimmt man gewöhnlich für das Hexaëder als Achſenſyſtem das der drei rechtwinkligen Achſen an, welche die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Flächen verbinden. Da dieſe Achſen unter ſich vollkommen gleich ſind, ſo giebt es natürlich keinen Grund, die eine oder die andere dieſer Achſen auszuwählen; welche man auch in die vertikale Richtung bringen mag, die Figur zeigt genau daſſelbe Anſehen.

Wenn ſich im Achſenſyſtem einer Kryſtallfigur eine einzelne Achſe findet, die keine analoge in dem Syſteme hat, ſo wählt man immer dieſe Achſe, um ſie in die vertikale Stellung zu bringen, und man nennt ſie: die Hauptachſe; die anderen Achſen heißen dann Nebenachſen. Das Hexagonal-Dodekaëder (Fig. 18) iſt ſo geſtellt, daß ſeine einzelne Achſe vertikal ſteht.

Da das klinorhombiſche Oktaëder (Fig. 19) drei ungleiche Achſen zeigt, ſo iſt es klar, daß man eine beliebige unter dieſen als Hauptachſe auswählen und ihr eine vertikale Stellung geben kann; hat man dann aber eine dieſer Achſen einmal ausgewählt, ſo iſt es zweckmäßig, ſie als Hauptachſe beizubehalten während der ganzen Unterſuchung des Kryſtalls.

Die Richtung der Nebenachſen darf auch nicht willkürlich bleiben, wenn man die verſchiedenen Kryſtalle, welche eine und dieſelbe Subſtanz darbietet, ſtudiren will. In allen unſeren Figuren werden die Kryſtalle ſo geſtellt werden, daß die eine der Nebenachſen die Richtung der Ebene der Figur hat.

§. 24. **Nähere Bezeichnung der Kryſtallſyſteme.** — Ein aufmerkſames Studium der verſchiedenen zuſammengeſetzten Formen, welche uns das Mineralreich darbietet, hat gelehrt, daß einfache Formen ſich nicht beliebig mit einander kombiniren können. Man findet an einem und demſelben Kryſtalle nur ſolche einfache Formen zuſammen, welche die nämlichen Achſenſyſteme haben.

So finden wir den Würfel und das reguläre Oktaëder häufig

mit einander kombinirt; ebenſo findet ſich das Rhomboëder häufig kombinirt mit dem regulär ſechsſeitigen Prisma; aber niemals findet man das Rhomboëder oder das ſechsſeitige Prisma kombinirt mit dem regulären Oktaëder oder mit dem Hexaëder. Das Rhomboëder und das regulär ſechsſeitige Prisma haben ein Achſenſyſtem, welches aus drei einander gleichen Achſen, die unter ſich Winkel von 60° bilden und in der nämlichen Ebene liegen, und aus einer vierten Achſe, ſenkrecht auf die drei andern, zuſammengeſetzt iſt; während man dagegen im Würfel und im regulären Oktaëder kein analoges Achſenſyſtem findet.

Der Vereinigung der verſchiedenen Formen, welche gleiche Achſenſyſteme haben, giebt man den Namen: Kryſtallſyſtem.

Die Kryſtallographen haben ſechs Kryſtallſyſteme unterſchieden:

1. Das erſte Syſtem, oder das reguläre Kryſtallſyſtem iſt charakteriſirt durch drei unter einander gleiche und ſenkrechte Achſen.

2. Das zweite Syſtem iſt charakteriſirt durch drei auf einander ſenkrechte Achſen, von denen aber nur zwei unter einander gleich ſind.

3. Das dritte Kryſtallſyſtem iſt bezeichnet durch vier Achſen, wovon drei einander gleiche in derſelben Ebene liegen und ſich unter Winkeln von 60° ſchneiden; die vierte Achſe iſt verſchiedener Art und ſteht ſenkrecht auf dem Syſteme der drei anderen.

4. Das vierte Kryſtallſyſtem iſt charakteriſirt durch drei ungleiche Achſen, die aber ſenkrecht auf einander ſtehen.

5. Das fünfte Kryſtallſyſtem iſt bezeichnet durch drei ungleiche Achſen, wovon zwei ſchief auf einander ſtehen, indeß die dritte ſenkrecht auf dem Syſteme der beiden anderen ſteht.

6. Das ſechste Kryſtallſyſtem iſt charakteriſirt durch drei ungleiche Achſen, die ſchief auf einander ſtehen.

Wir wollen nun die Hauptkryſtallformen, welche dieſe verſchiedenen Syſteme bilden, nach einander einer näheren Betrachtung unterwerfen.

1. Das reguläre Kryſtallſyſtem.

§. 25. Die Formen dieſes Syſtems ſind charakteriſirt durch drei gleiche, auf einander ſenkrechte Achſen. Man findet in dieſen

Formen auch noch andere Achſenſyſteme, wie wir es oben geſehen haben; dieſe andern Achſenſyſteme führen aber zu keiner neuen Betrachtung, und das reguläre Kryſtallſyſtem findet ſich vollkommen beſtimmt durch die drei gleichen rechtwinkligen Achſen, welche auch allein Gegenſtand unſerer Betrachtung ſein werden.

Die hauptſächlichen einfachen Formen, welche dieſem Syſteme angehören, ſind:

1. Das reguläre Oktaëder (Fig. 20), gebildet durch 8 gleichſeitige Dreiecke; die Kanten ſind unter ſich gleich; die körperlichen Ecken ſind gleich und vierflächig. Die Winkel, unter denen je zwei einander gegenüberſtehende Flächen in einer Ecke gegen einander geneigt ſind, betragen 70° 32′.

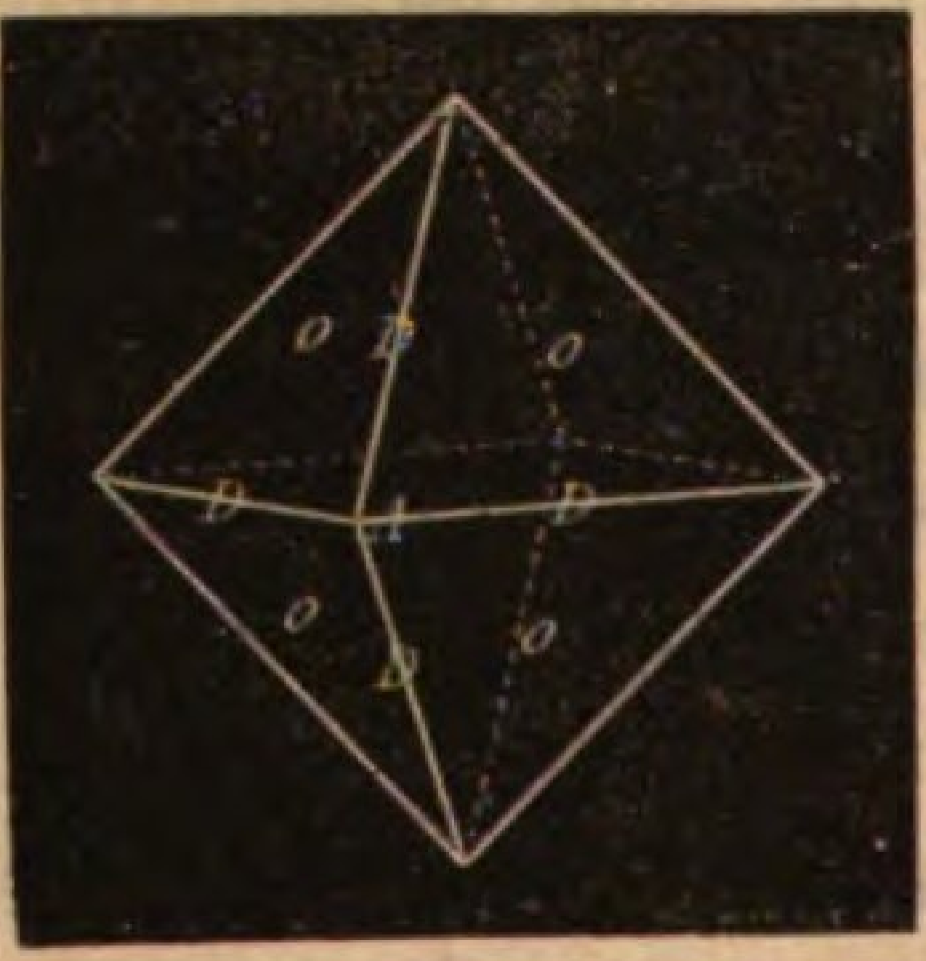


Fig. 20.

Die rechtwinkligen Achſen verbinden die gegenüberſtehenden Ecken, und jede Fläche ſchneidet die drei Achſen nach gleichen Längen. Bezeichnet man nun die Länge dieſer drei Achſen, vom Kryſtallmittelpunkte aus gemeſſen, bis zu dem Punkte, in welchem ſie die Flächen treffen, durch a, ſo kann man alſo die Oktaëderfläche als die bezeichnen, welche die drei rechtwinkligen Achſen nach gleichen Längen a ſchneidet.

Man pflegt dieſe Fläche durch die Formel

$$(a : a : a)$$

vorzuſtellen, welche die Bedingung der Gleichheit der drei Achſen ausdrückt.

2. Das Hexaëder oder der Würfel (Fig. 21), gebildet durch 6 quadratiſche Flächen; die drei rechtwinkligen Achſen verbinden die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Flächen; jede Fläche ſteht ſenkrecht auf einer der Achſen und parallel zu den beiden anderen; ſo daß man alſo jede dieſer Flächen, und folglich das ganze Hexaëder bezeichnen kann durch die Formel:

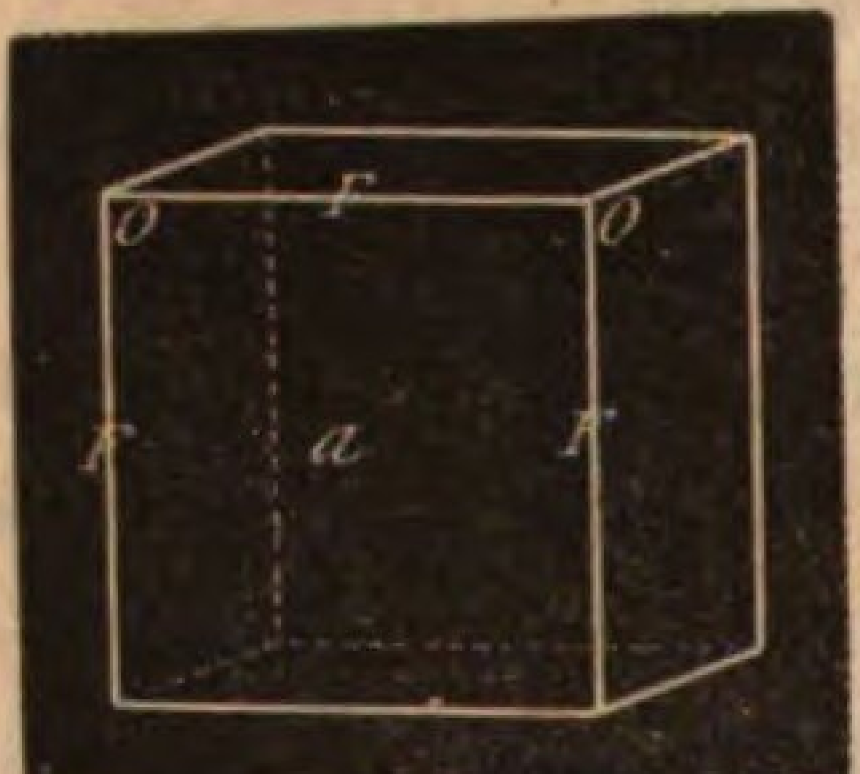


Fig. 21.

$$(a : \infty a : \infty a)$$

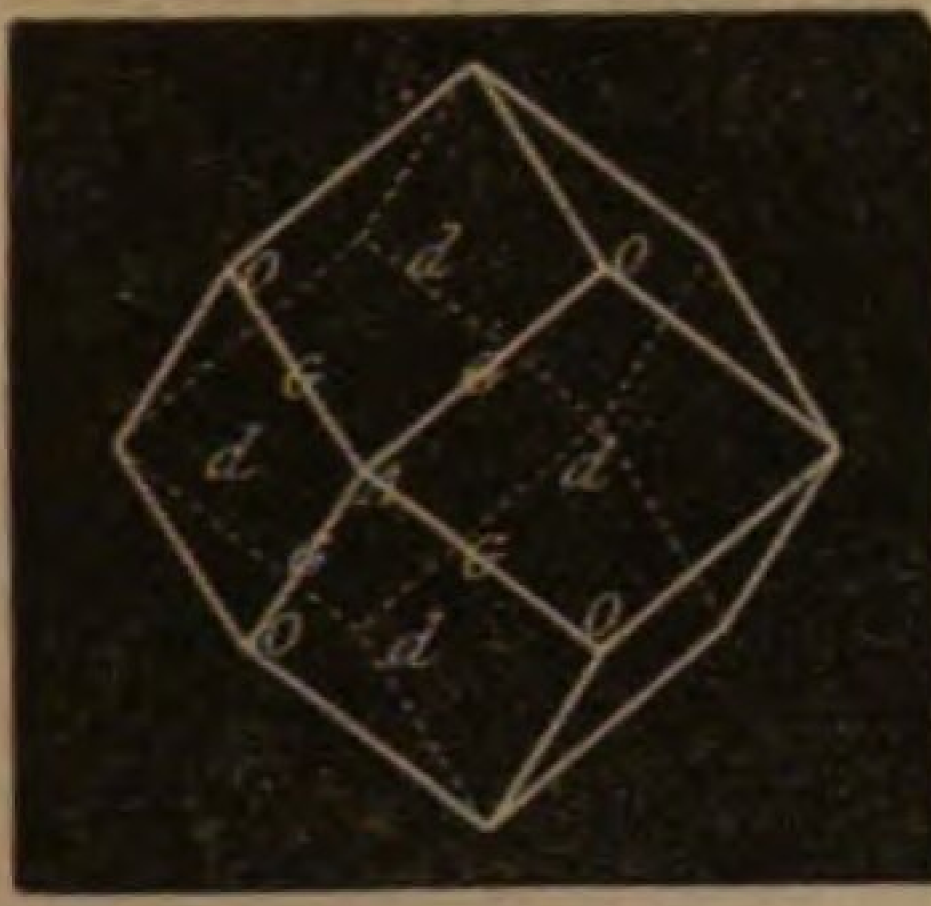


Fig. 22.

3. Das Dodekaëder (Fig. 22), gebildet durch 12 rhombiſche Flächen mit Winkeln von 109° 28′ und von 70° 32′.

Die Ecken ſind von zweierlei Art; 6 vierflächige Ecken A, deren Lage den Ecken des Oktaëders entſpricht, und 8 dreiflächige Ecken O, welche den Ecken des Hexaëders entſprechen. Jede Fläche des Dodekaëders iſt einer Oktaëderachſe parallel und ſchneidet die beiden andern nach gleichen Längen; man kann demnach dieſe Flächen darſtellen durch die Formel:

$$(a : a : \infty a)$$

Das Tetraëder (Fig. 23 u. 24), gebildet durch 4 gleichſeitig dreieckige Flächen. Dieſer Körper läßt ſich vom regulären Oktaëder ableiten, wenn man annimmt, daß ſich die abwechſelnden Oktaëderflächen ſo ſehr erweitert haben, daß die zwiſchenliegenden Flächen ganz verſchwunden ſind. Je nachdem man nun das eine oder das andere Syſtem der abwechſelnden Flächen verſchwinden läßt, erhält man zwei Tetraëder (Fig. 23 u. 24), die einander völlig gleichen bis auf ihre Stellung, wodurch ſie ſich von einander unterſcheiden.

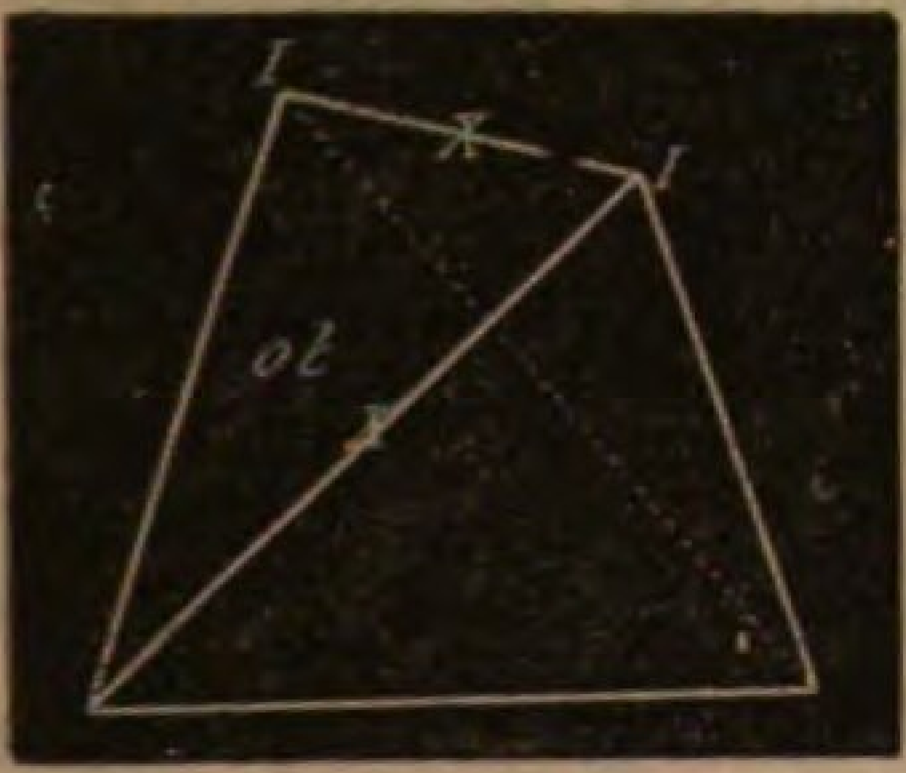


Fig. 23.

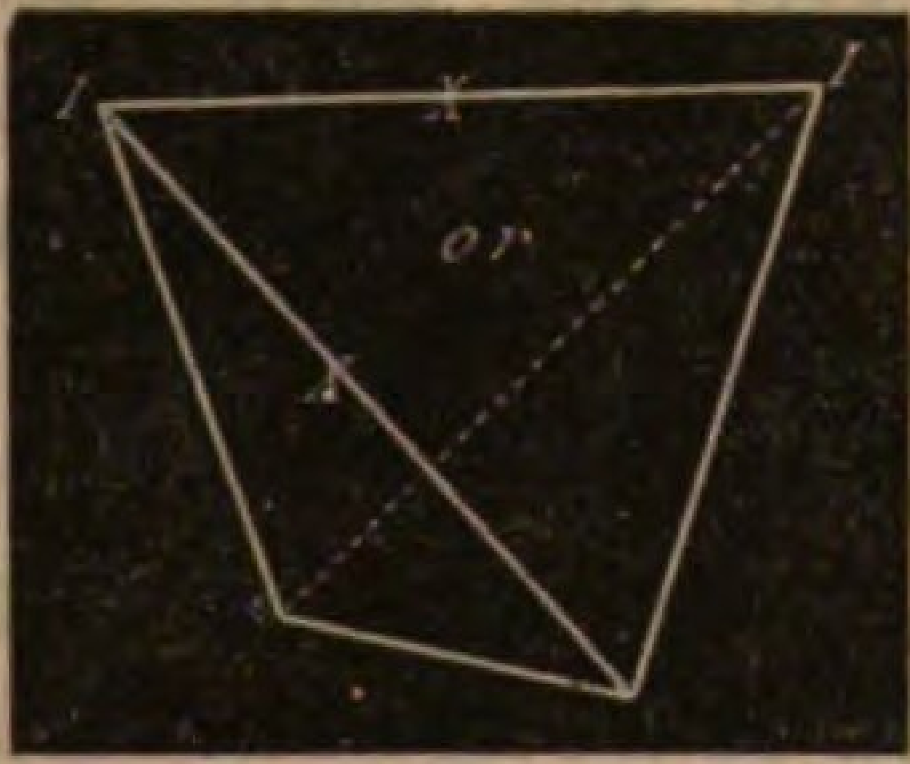


Fig. 24.

Dieſe Entſtehungsweiſe des Tetraëders hat für dieſe Form die Benennung: „Hemioktaëder" veranlaßt.

Fig. 25.

5. Das Tetrakishexaëder oder der Pyramidenwürfel (Fig. 25), ein Körper mit 24 Flächen, der im Allgemeinen das Ausſehen eines Würfels hat, auf deſſen Flächen 4ſeitige Pyramiden aufgeſetzt ſind.

Am häufigſten iſt die Höhe der vierſeitigen Pyramiden, welche den Würfelflächen aufgeſetzt ſind, gleich der Hälfte der Würfel-

achſe. Bisweilen iſt aber die Beziehung zwiſchen der Höhe der Pyramiden und der Würfelachſe nicht ſo einfach; immer wird ſie aber durch einen ſehr einfachen rationalen Bruch ausgedrückt. So findet man die Beziehungen $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{5}$.

Denkt man ſich die abwechſelnden Flächen des Tetrakisheraëders oder Pyramidenwürfels ſo erweitert, daß die zwiſchen ihnen gelegenen Flächen verſchwinden, ſo erhält man eine Form mit 12 fünfeckigen Flächen, das Pentagonaldodekaëder (Fig. 26), welches man auch, ſeiner Entſtehung wegen: Hemitetrakisheraëder nennen kann. Es iſt klar, daß ein und derſelbe Pyramidenwürfel zwei Pentagonaldodekaëder geben kann, je nachdem man das eine oder das andere Syſtem der abwechſelnden Flächen ſich erweitern läßt. Dieſe beiden Formen werden unter ſich völlig gleich ſein, nur durch die Richtung ihrer Flächen werden ſie ſich unterſcheiden.

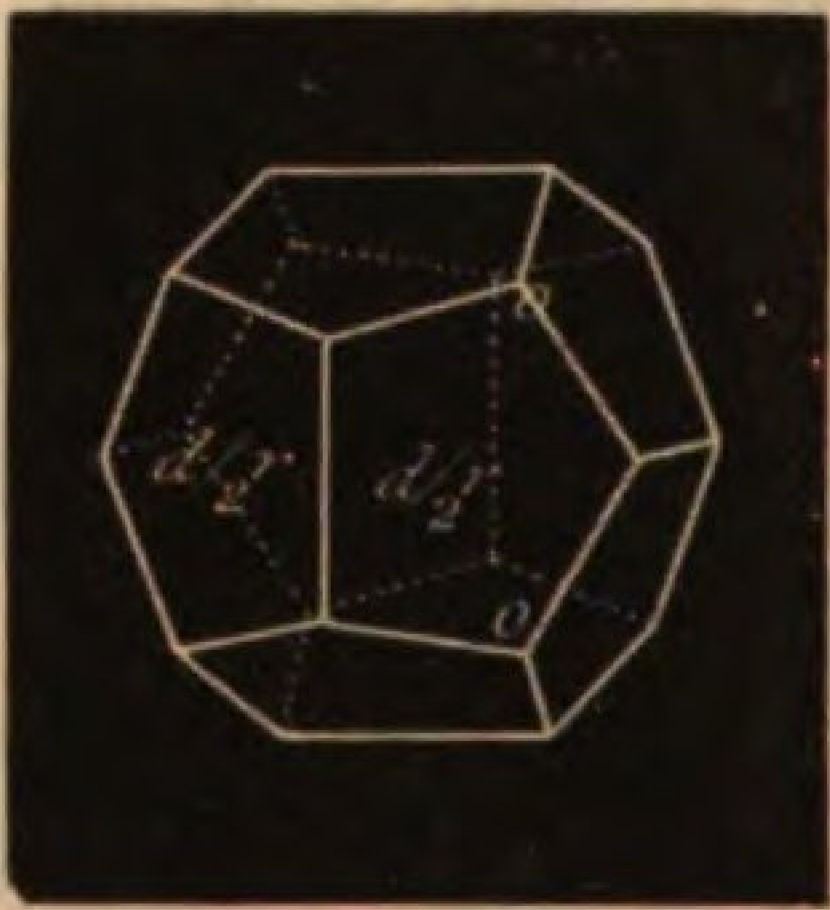


Fig. 26.

6. Das Triakisoktaëder oder das Pyramidenoktaëder (Fig. 27), ein Körper mit 24 Flächen, der, im Allgemeinen betrachtet, das Ausſehen eines regulären Oktaëders zeigt, auf deſſen Flächen dreiſeitige Pyramiden aufgeſetzt ſind.

So, wie es mehrere Pyramidenwürfel giebt, welche verſchiedene Verhältniſſe zwiſchen der Höhe der Pyramiden und der Länge der Achſen darbieten, ſo giebt es auch mehrere Pyramidenoktaëder; die Verhältniſſe zwiſchen der Höhe der Pyramiden und den Achſen werden ſtets durch ſehr einfache Brüche ausgedrückt, wie: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$.

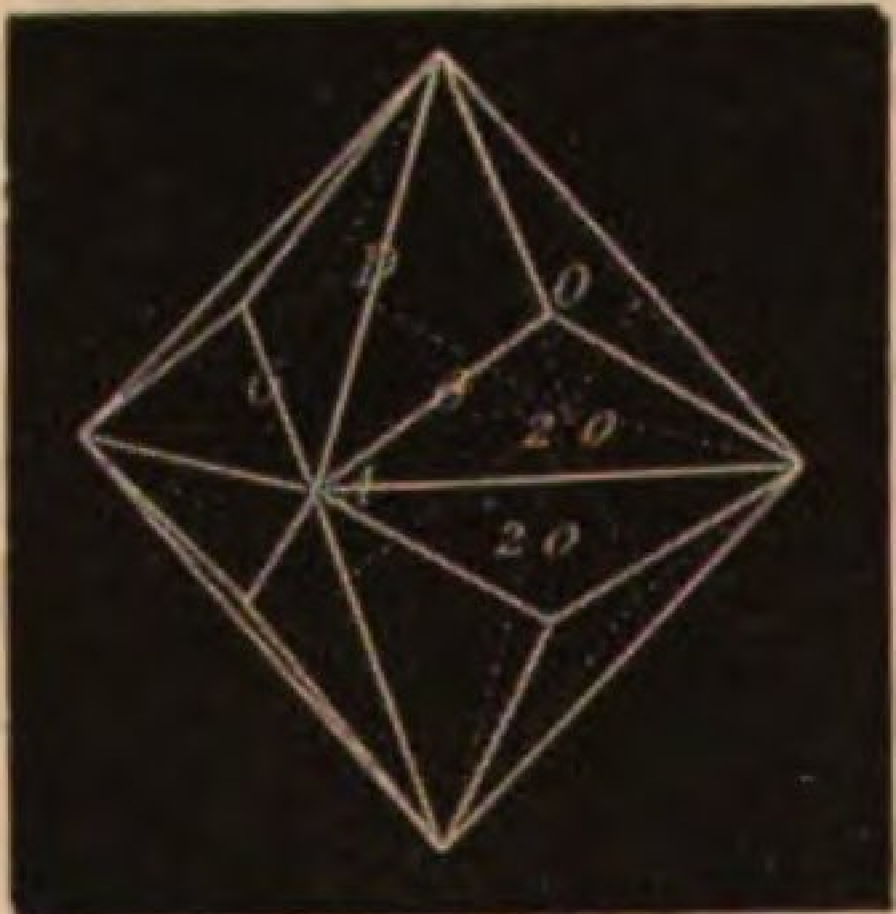


Fig. 27.

Fig 28.

Erweitert man die abwechſelnden Flächen des Pyramidenoktaëders, ſo erhält man eine hemiedriſche Form (Fig. 28), das

Hemitriakisoktaëder, auch Tetragonaldodekaëder genannt; bisher iſt dieſe Form aber nur ſehr ſelten beobachtet.

7. Das Ikoſitetraëder (Fig. 29) oder das Trapezoëder, ein Körper mit 24 Flächen, 48 Kanten und 26 Ecken. Man erhält dieſe Form, wenn man ſich die Ecken des regulären Oktaëders erſetzt denkt durch ſtumpfere vierſeitige Pyramiden, wie dies Fig. 30 zeigt, und nun ferner die Flächen dieſer Pyramiden ſich ſo erweitert denkt, daß die Oktaëderflächen dadurch ganz verſchwinden. Das Verhältniß zwiſchen der Höhe der Pyramiden und der Länge der Oktaëderachſen kann verſchieden ſein, ſo daß mehrere Arten von Trapezoëdern exiſtiren können; ſtets wird aber das Verhältniß durch einen ſehr einfachen rationalen Bruch dargeſtellt; man hat bisher faſt nur die Verhältniſſe $^1/_2$ und $^1/_3$ gefunden.

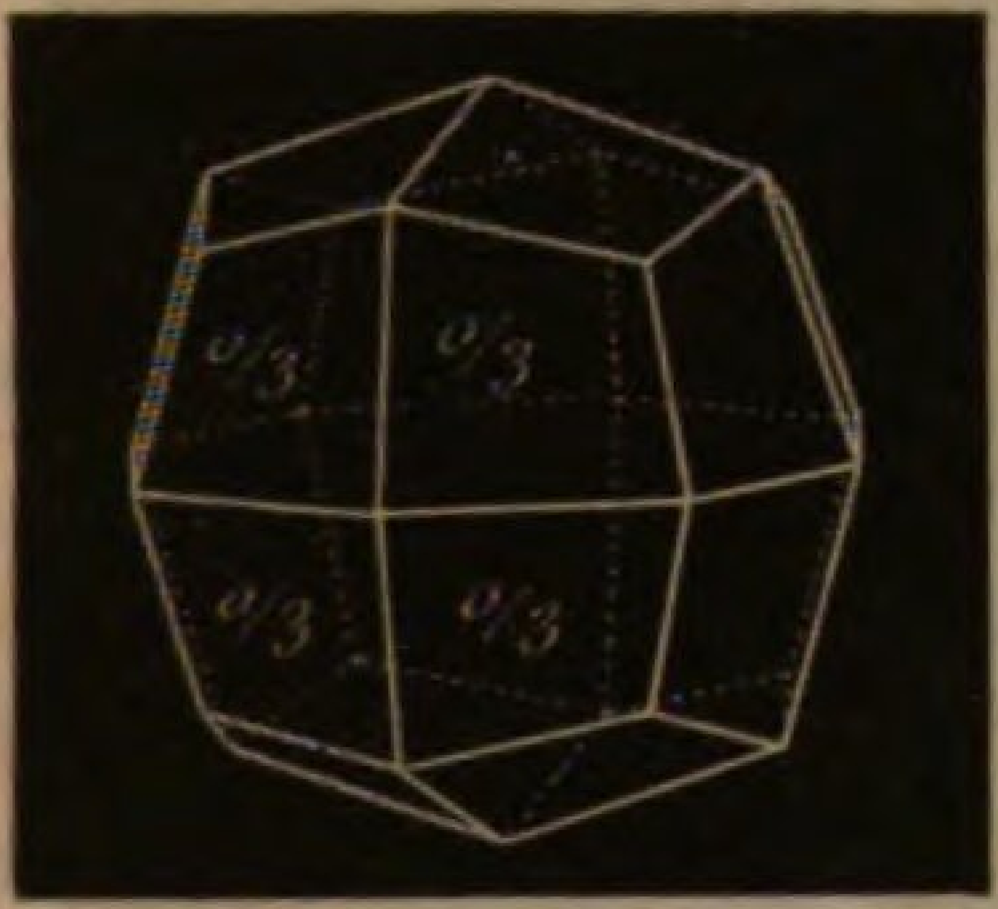


Fig. 29.

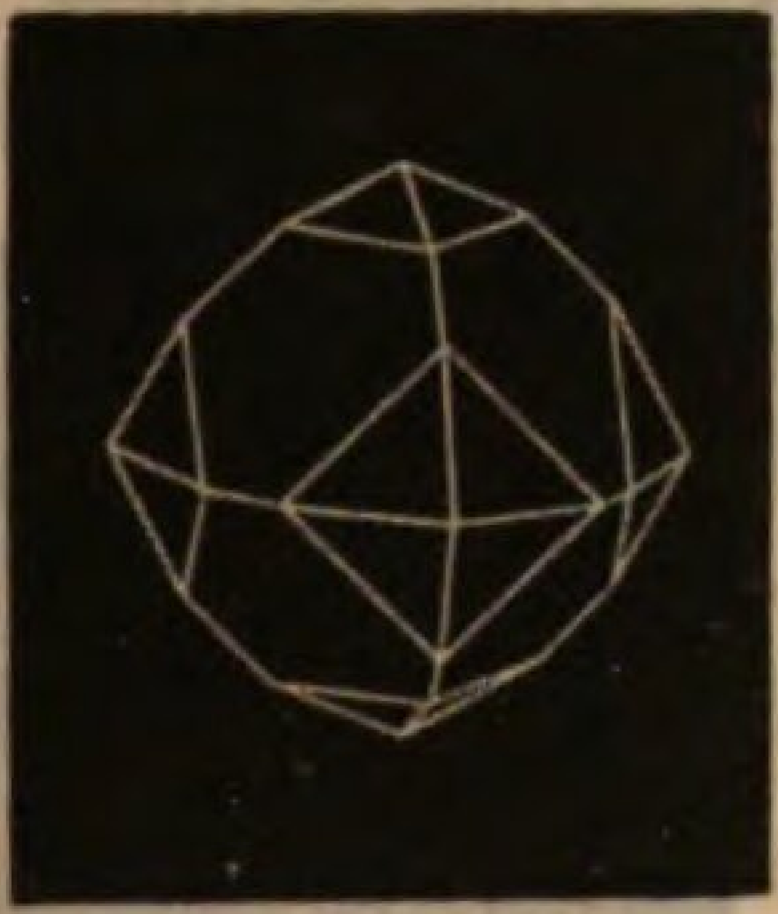


Fig. 30.

Die Trapezoëder kommen nur ſelten an Kryſtallen vor.

§. 26. **Zuſammengeſetzte Formen des regulären Kryſtallſyſtems.** — Die einfachen Formen, welche wir ſo eben aufgezählt haben, bilden, indem ſie ſich unter einander kombiniren, eine bedeutende Anzahl zuſammengeſetzter Formen, von denen wir die hauptſächlichſten anführen wollen.

Die Fig. 31, 32 und 33 ſtellen drei Kombinationen des Oktaëders und des Würfels dar, in denen die Oktaëderflächen mit o, die Würfelflächen mit a bezeichnet ſind.

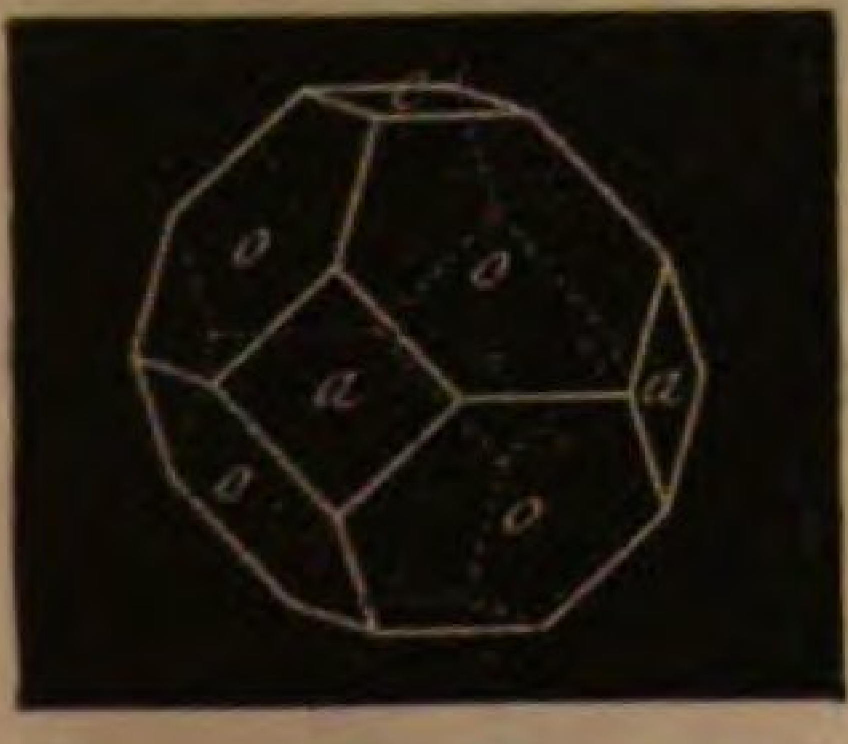


Fig. 31.

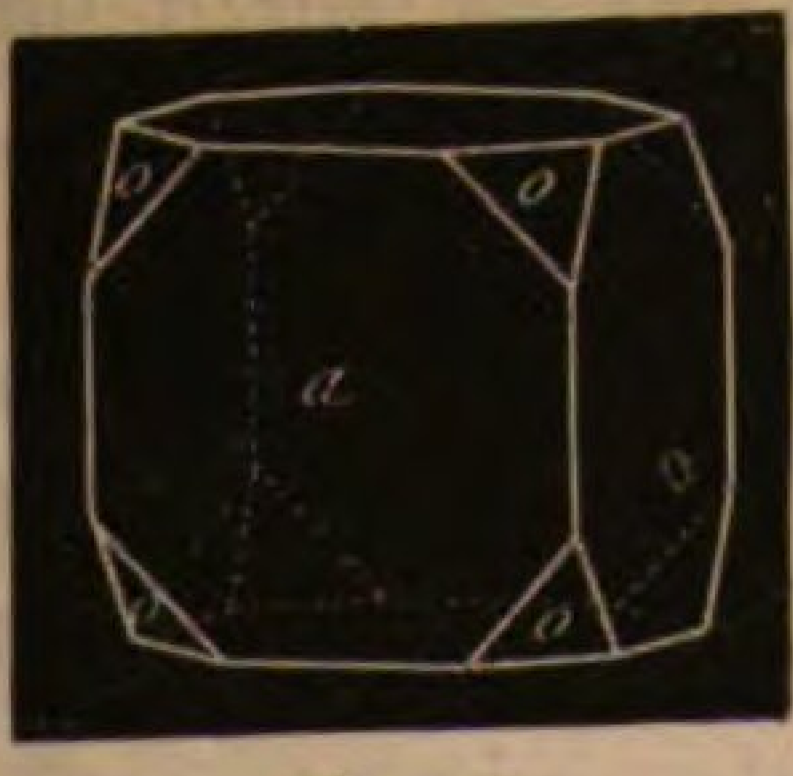


Fig. 32.

Fig. 33.

In Fig. 31 ſind die Oktaëderflächen herrſchend; das Gegentheil findet in Fig. 32 ſtatt; in Fig. 33 ſind endlich beide Formen gleichmäßig entwickelt; dieſe letztere Kombination hat den Namen: „Cubooktaëder" erhalten.

Die Fig. 34 und 35 ſtellen Kombinationen des Dodekaëders und Oktaëders dar. In Fig. 35 herrſchen die Oktaëderflächen o, während in Fig. 34 die Dodekaëderflächen d die herrſchenden ſind.

Fig. 34.

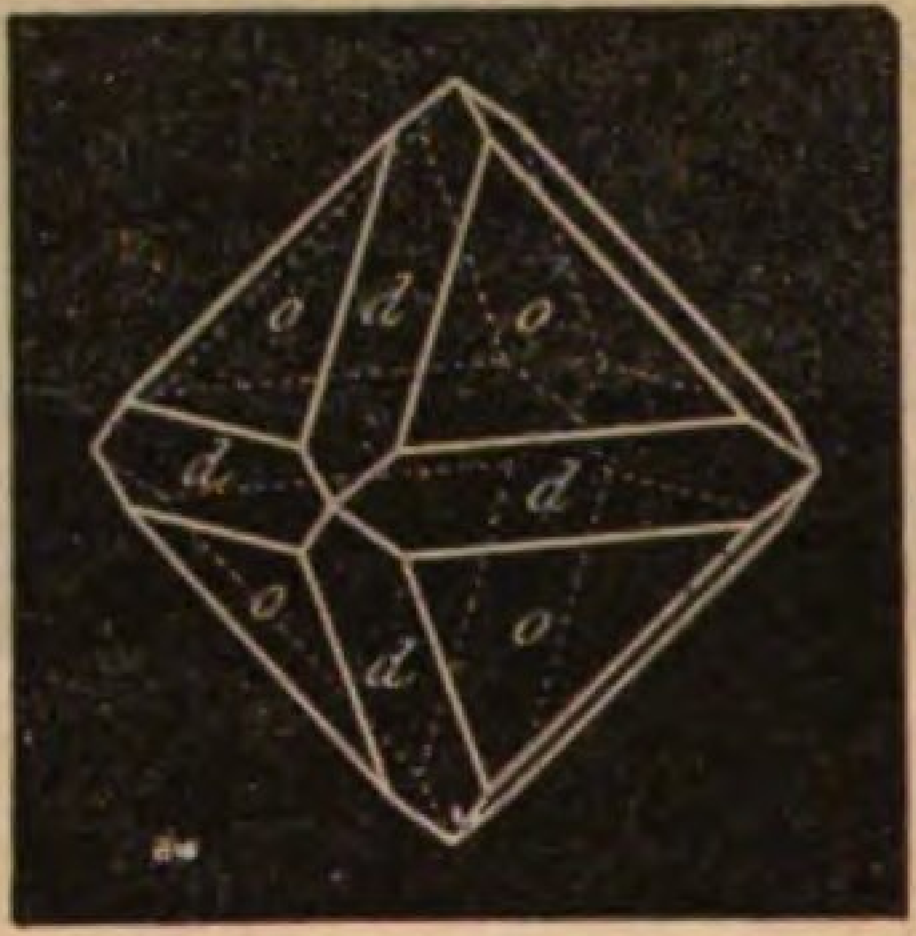


Fig. 35.

In Fig. 36 finden wir eine Kombination vom Würfel mit dem Dodekaëder, worin der Würfel a herrſcht.

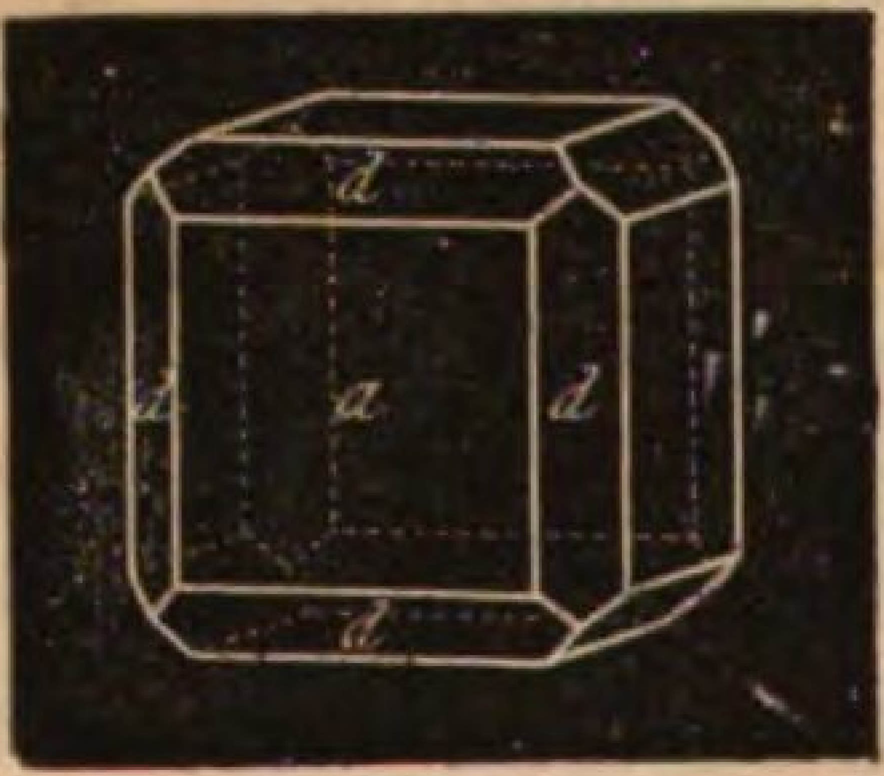


Fig. 36.

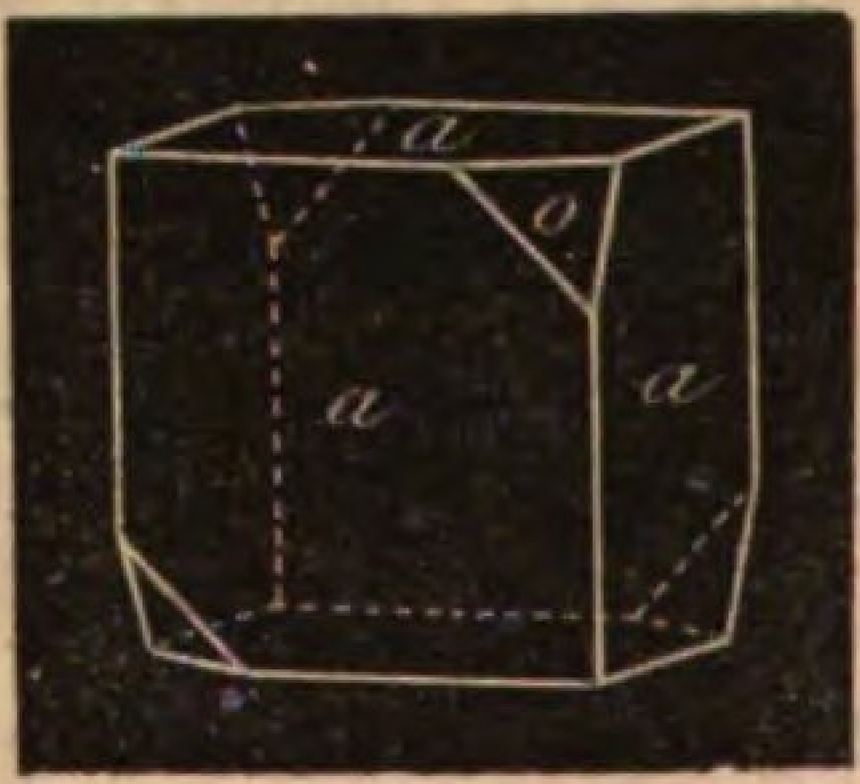


Fig. 37.

Die Fig. 37 zeigt uns eine Kombination vom herrſchenden Würfel mit dem Tetraëder; man ſieht hier, daß von den 8 Ecken des Würfels nur 4 abgeſtumpft werden durch die Flächen o des Tetraëders oder des Hemioktaëders. Wir finden in dieſer Kombination eine Ausnahme von dem früher ausgeſprochenen Geſetze (§. 10); daß ſich nämlich an jedem ringsum regelmäßig begränzten Kryſtalle zu jeder Fläche eine ihr parallele findet. In der Kombination des Würfels mit dem Tetraëder finden ſich aber zu den Tetraëderflächen o keine parallele Flächen auf den gegenüberliegenden Ecken des Würfels.

Die Figur 38 ſtellt die Kombination zweier Tetraëder dar, welche man erhält, indem man die beiden Syſteme der abwechſelnden Flächen eines und deſſelben Oktaëders erweitert.

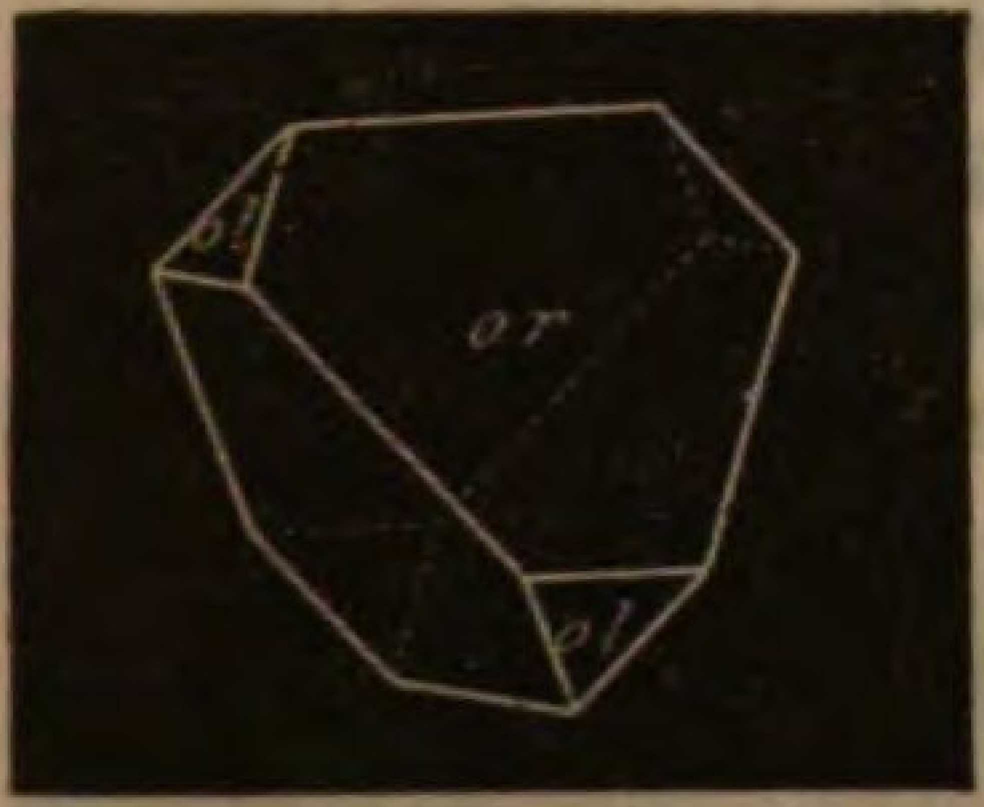


Fig. 38.

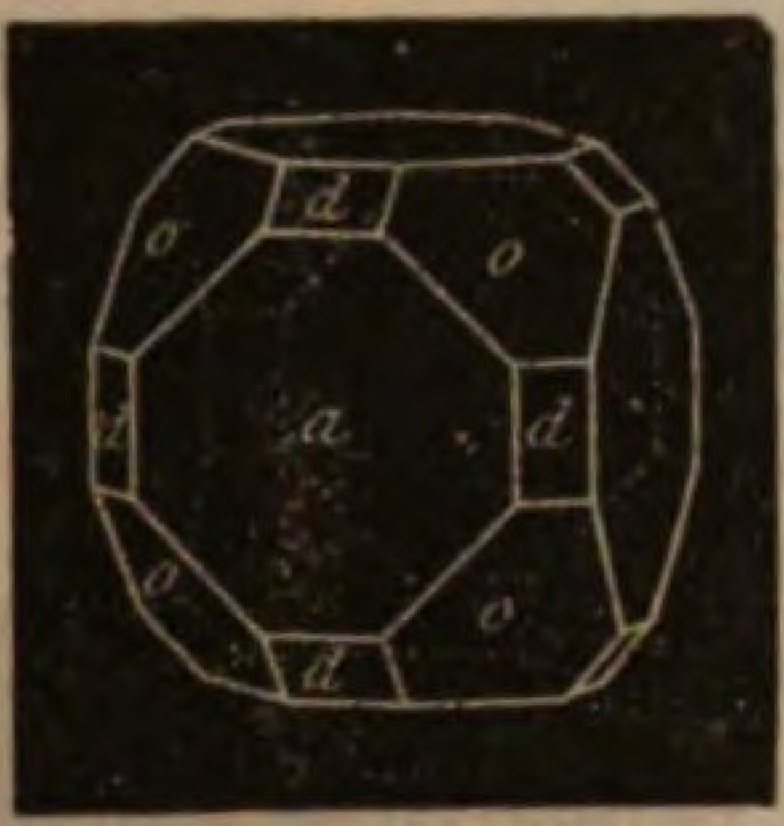


Fig. 39.

Die bisher aufgeführten Formen entſtehen nur aus der Kombination zweier einfacher Formen des regulären Syſtems; man findet aber bisweilen mehr verwickelte zuſammengeſetzte Formen, welche aus der Kombination von drei oder mehreren einfachen Formen hervorgehen. So ſtellt Fig. 39 eine Kombination des herrſchenden Würfels a mit dem Oktaëder o und mit dem Dodekaëder d vor.

Fig. 40.

Die Fig. 40 zeigt eine Kombination vom herrſchenden Würfel a mit dem Dodekaëder d und mit dem Tetraëder o.

2. Zweites Kryſtallſyſtem.

§ 27. Die Formen, welche dieſem Syſteme angehören, ſind charakteriſirt durch 3 rechtwinklige Achſen, von denen 2 einander gleich ſind, während die dritte dieſen beiden ungleich iſt. Wir wählen die einzelne Achſe zur Hauptachſe, und ſtellen den Kryſtall ſo, daß dieſe einzelne Achſe ſenkrecht ſteht. Das Verhältniß zwiſchen der Hauptachſe und den Nebenachſen ſcheint ſich beliebig ändern zu können; im Allgemeinen iſt dies Verhältniß zuſammengeſetzt und irrational.

Im regulären Kryſtallſyſteme ſind die drei Achſen gleich, woraus folgt, daß die Flächen völlig ſymmetriſch in Bezug auf die 3 Achſen angeordnet ſind. Anders verhält es ſich im zweiten Kryſtallſyſteme; indem nämlich die beiden Nebenachſen gleich ſind, zeigen ſich die Flächen ſymmetriſch zu dieſen beiden Achſen an=

geordnet, aber anders zu dieſen beiden, als zur Hauptachſe. Man findet in dieſem Syſteme auch Flächen, ſenkrecht auf der Hauptachſe ſtehend: zu denen ſich keine analoge Flächen auf den beiden Nebenachſen finden; ebenſo findet man Flächen, ſenkrecht auf den beiden Nebenachſen, zu denen ſich nicht nothwendiger Weiſe die analogen Flächen auf der Hauptachſe finden müſſen. Dieſe Flächen bilden ſo offene Prismen, welche für ſich allein keinen Kryſtall begrenzen können. Im regulären Syſteme konnte nichts dem ähnliches ſtattfinden.

Einfache Formen des zweiten Kryſtallſyſtems. — Quadratoktaëder (Fig. 41). Die Flächen dieſer Oktaëder ſind gleichſchenklige Dreiecke; ihre Kanten ſind von zweierlei Art: 8 Endkanten D, welche gegen die Hauptachſe CC convergiren, und vier Seitenkanten G. Ein durch die Seitenkanten, und folglich durch die Nebenachſen gelegter Durchſchnitt giebt ein Quadrat (Fig. 41 a); dieſen Durchſchnitt nennt man: Baſis oder Grundfläche des Oktaëders. Die durch die Endkanten gelegten Durchſchnitte liefern Rhomben (Fig. 41 b).

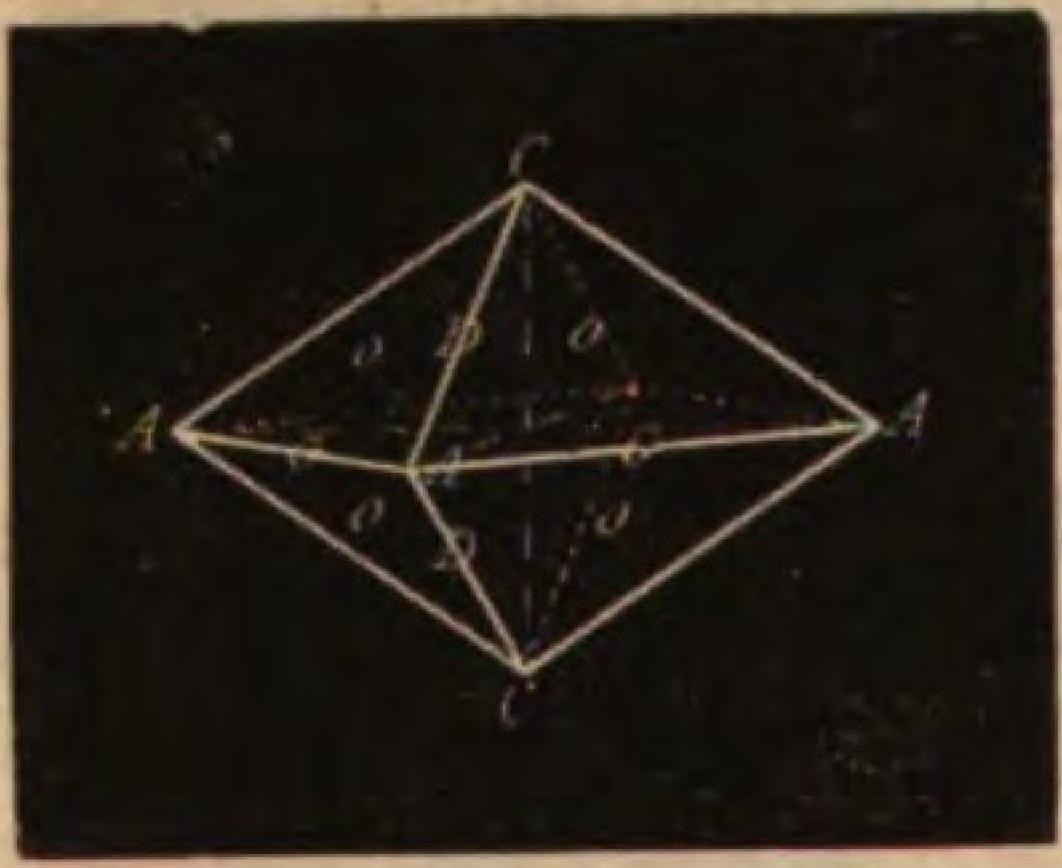


Fig. 41.

Im regulären Kryſtallſyſteme haben wir nur ein einziges Oktaëder; im zweiten Syſteme haben wir dagegen eine unbegrenzte Anzahl von Quadratoktaëdern, die ſich von einander unterſcheiden durch die Neigung ihrer Flächen, oder durch das Längenverhältniß zwiſchen der Hauptachſe und den beiden gleichen Nebenachſen; damit nun das Oktaëder charakteriſirt iſt, muß dies Längenverhältniß oder die Neigung der Flächen angegeben ſein.

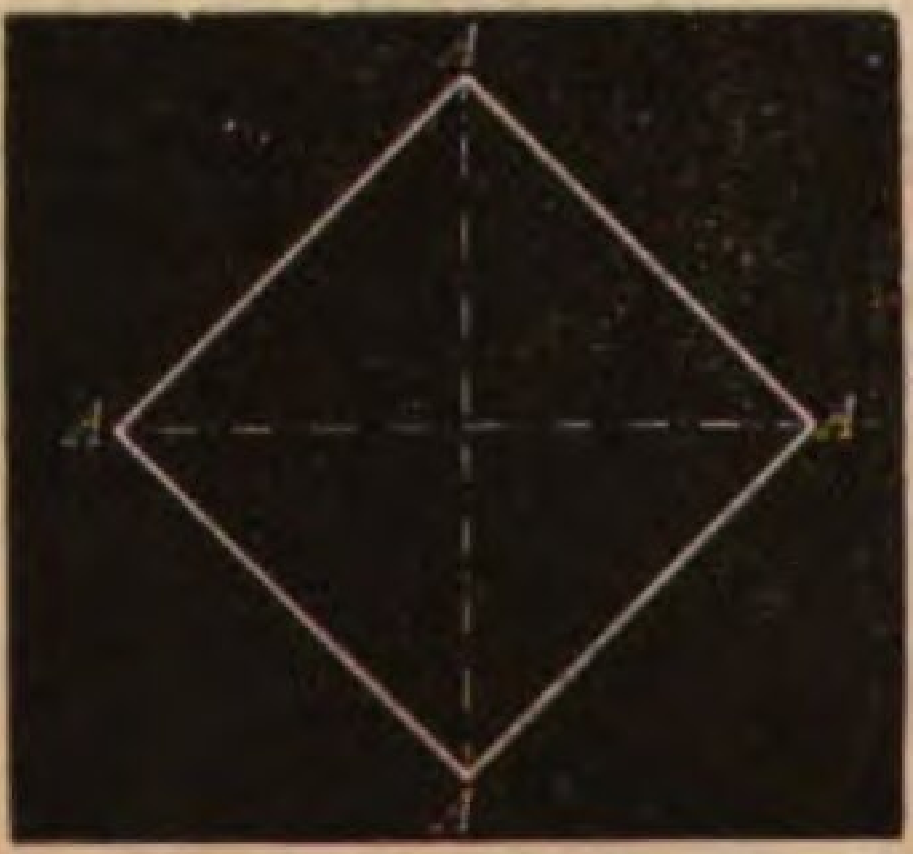


Fig. 41 a.

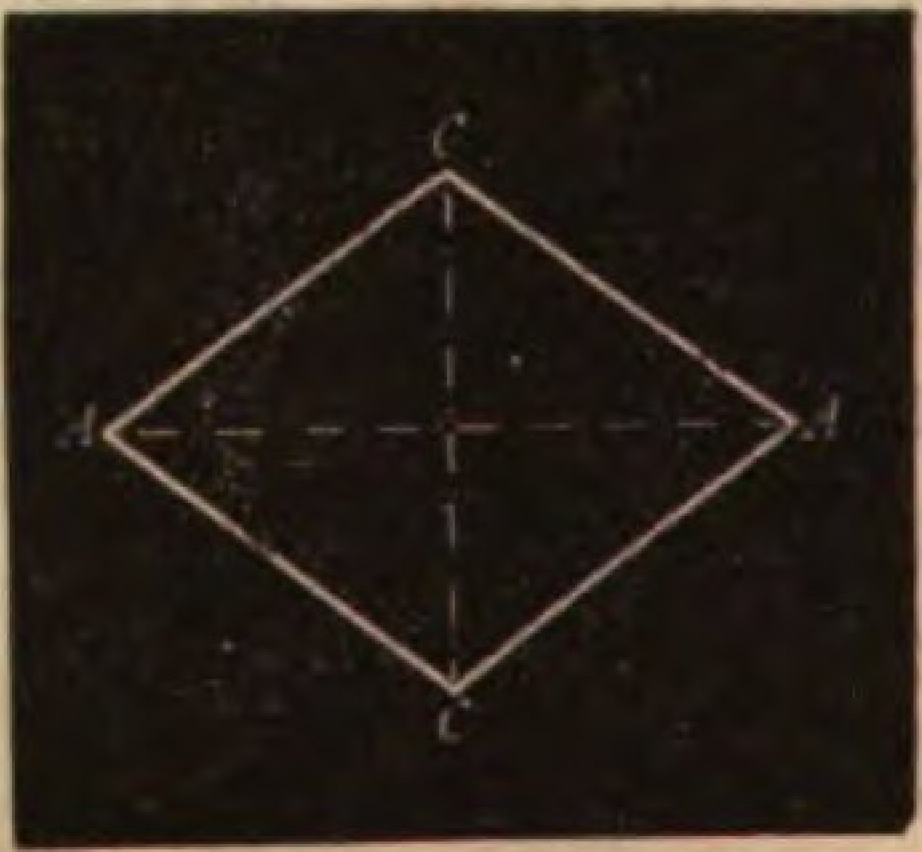


Fig. 41 b.

In allen Oktaëdern des zweiten Kryſtallſyſtems verbindet die Hauptachſe ſtets die beiden Endecken des Oktaëders, aber die Nebenachſen können zwei verſchiedene Lagen zeigen in Bezug auf die Seitenkanten des Oktaëders, oder auf die Seiten der Baſis. Dieſe Achſen können entweder die gegenüberliegenden Ecken der Baſis verbinden, wie in Fig. 42, oder ſie verbinden die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Seiten, wie in Fig. 43. Man erhält ſo wirklich zwei Quadratoktaëder mit völlig gleichen Achſenſyſtemen; das Oktaëder, welches die Baſis von Fig. 43 hat, zeigt dieſelbe Neigung der Flächen, wie das Oktaëder, deſſen Baſis Fig. 42 darſtellt. Wir wollen dieſe beiden Oktaëder dadurch unterſcheiden, daß wir das, welches zur Baſis Fig. 42 hat, *Oktaëder erſter Klaſſe*, oder *direktes Oktaëder* nennen, während wir das Oktaëder, welches Fig. 43 zur Baſis hat, als *Oktaëder zweiter Klaſſe* oder *Gegenoktaëder* bezeichnen wollen.

Fig. 42.

Fig. 43.

Wenn eine Subſtanz in Quadratoktaëdern kryſtalliſirt, ſo bietet ſie nicht immer daſſelbe Oktaëder dar. Man beobachtet im Gegentheil oft mehrere ſehr verſchiedene Oktaëder, welche aber unter einander eine ſehr einfache Beziehung zeigen. Die Beziehung beſteht in Folgendem: *wenn man dieſe Oktaëder auf ſolche mit gleicher Baſis zurückführt, ſo zeigen ihre Höhen oder ihre Hauptachſen unter einander rationale und äußerſt einfache Verhältniſſe.*

Man wählt eines dieſer Oktaëder zur *Hauptform* oder *Grundform*, und zwar vorzugsweiſe dasjenige von ihnen, welches ſich am gewöhnlichſten zeigt oder am häufigſten herrſcht in den Kombinationen. Dieſer Haupt- oder Grundform giebt man die Bezeichnung:

(a : a : c).

Die Bezeichnung für alle Oktaëder, in denen die Baſis in Bezug auf die Nebenachſen dieſelbe Lage hat, wie im Hauptoktaëder,

d. h. für alle Oktaëder der erſten Klaſſe oder für alle direkten Oktaëder wird dann:

$$(a : a : mc);$$

während ſie für alle Oktaëder zweiter Klaſſe oder für alle Gegenoktaëder, in welchen die Flächen dieſelbe Neigung haben, wie die Kanten in dem entſprechenden Oktaëder erſter Klaſſe, wird:

$$(a : \infty a : mc).$$

Könnte nun der Faktor m jeden beliebigen Werth annehmen, ſo würde die Zahl dieſer Oktaëder unendlich ſein; ie Beobachtung hat aber gezeigt, daß in den verſchiedenen Quadratoktaëdern, welche ein und dieſelbe Subſtanz darbietet, die Zahl m ſtets einen rationalen und äußerſt einfachen Werth hat; wenn z. B. die Bezeichnung des Quadratoktaëders iſt:

$$(a : a : c),$$

ſo findet man bei derſelben Subſtanz niemals andere Oktaëder, als die, deren Bezeichnung iſt:

$$(a : a : 2c) \quad \text{oder} \quad (a : a : \tfrac{1}{2}c)$$
$$(a : a : 3c) \qquad\qquad (a : a : \tfrac{1}{3}c)$$
$$(a : a : 4c) \qquad\qquad (a : a : \tfrac{1}{4}c),$$

das heißt die Oktaëder, deren Hauptachſe, bei Gleichheit aller Nebenachſen, 2, 3 oder 4mal größer oder kleiner iſt, als die Hauptachſe c des Grundoktaëders.

Man findet auch die entſprechenden Oktaëder zweiter Klaſſe:

$$(a : \infty a : c) \quad \text{oder} \quad (a : \infty a : c)$$
$$(a : \infty a : 2c) \qquad\qquad (a : \infty a : \tfrac{1}{2}c)$$
$$(a : \infty a : 3c) \qquad\qquad (a : \infty a : \tfrac{1}{3}c)$$
$$(a : \infty a : 4c) \qquad\qquad (a : \infty a : \tfrac{1}{4}c).$$

Es finden indeſſen auch noch zwei Fälle häufig ſtatt bei den dem zweiten Kryſtallſyſteme angehörigen Subſtanzen, die nämlich, welche man ableitet aus den Formeln:

$$(a : a : mc)$$
$$(a : \infty a : mc),$$

wenn man hier ſetzt:

$$m = o$$
$$\text{oder } m = \infty.$$

Gerade Endfläche. — Giebt man m ſtets kleinere und kleinere Werthe, ſo erhält man Oktaëder, die ſtets flacher werden, und endlich an der Grenze, wenn m = o wird, reducirt ſich das Oktaëder auf ſeine Baſis; dieſe Grenzform des Oktaëders wollen wir nennen: gerade Endfläche. Nie kann ſich dieſe Endfläche iſolirt zeigen; ſie tritt aber ſehr häufig in Kombination in den zuſammengeſetzen Formen auf. Die Bezeichnung dieſer Fläche könnte ſein: (a : a : oc); man ſchreibt dafür aber gewöhnlich: (∞ a : ∞a : mc), oder einfach: (∞a : ∞a : c); man betrachtet ſie dann als die Grenze der Oktaëder, die die Hauptachſe mc haben, deren Nebenachſen aber unendlich werden, ohne ihre Gleichheit zu verlieren.

Prismen mit quadratiſcher Baſis. — Wenn man m in den allgemeinen Formeln (a : a : mc), (a : ∞a : mc) ſtets größere und größere Werthe giebt, ſo erhält man immer ſpitzere Oktaëder, und endlich, wenn m = ∞ wird, ſo verwandeln ſich die beiden Oktaëder in zwei Prismen mit quadratiſcher Baſis; Fig. 42 zeigt die Baſis des vom Oktaëder erſter Klaſſe abgeleiteten Prisma, Fig. 43 giebt die Baſis für das Prisma, welches die Grenze der Oktaëder zweiter Klaſſe iſt. Dieſe beiden Prismen können für ſich allein keinen Kryſtall zuſammenſetzen; oft aber begrenzen ſie einen Kryſtall, indem ſie ſich kombiniren mit den Oktaëdern oder mit der geraden Endfläche.

§ 28. **Zuſammengeſetzte Formen des zweiten Kryſtallſyſtems.** — Wenn ſich die beiden Grundoktaëder erſter und zweiter Klaſſe kombiniren, ſo bildet das Oktaëder zweiter Klaſſe d gerade Abſtumpfungen auf den Kanten des Oktaëders erſter Klaſſe o, wie in Fig. 44, welche zugleich die gerade Endfläche c zeigt.

Fig. 44.

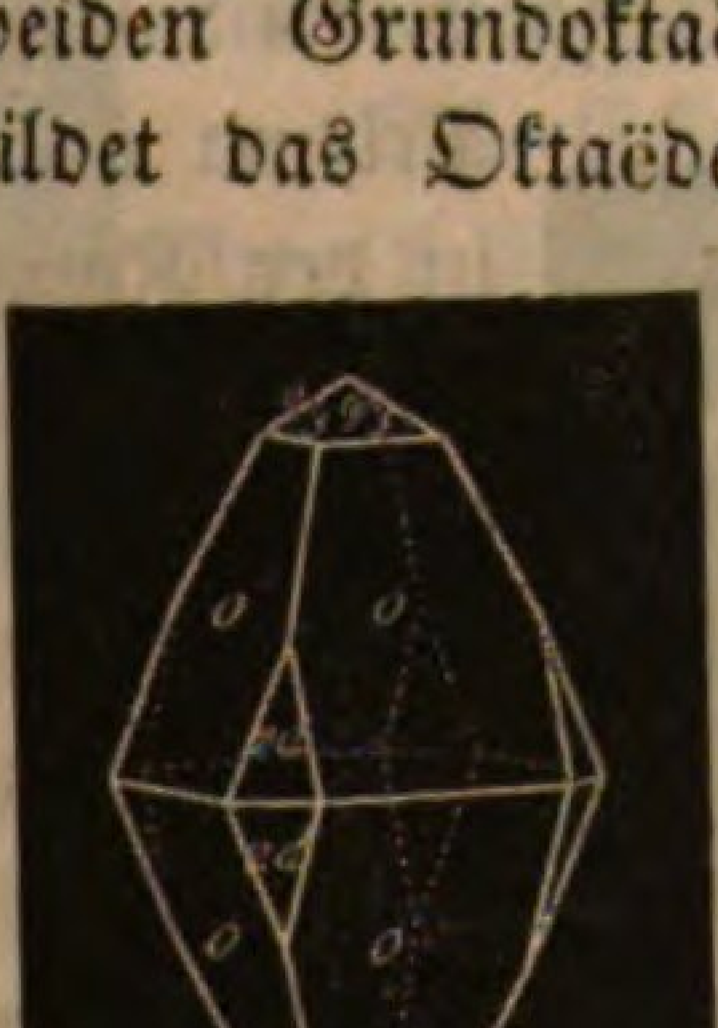


Fig. 45.

Fig. 45 zeigt eine Kombination des Grundoktaëders o, nach der Formel (a : a : c), mit dem ſtumpfen Oktaëder derſelben Klaſſe ⅔, nach der For-

mel (a : a : ⅓c), und mit dem ſpitzeren Oktaëder 2 d der zweiten Klaſſe (a : ∞a : 2c).

Fig. 46 bietet uns eine Kombination des Grundoktaëders o, (a : a : c), mit dem geraden Prisma derſelben Klaſſe g, (a : a : ∞c).

Fig. 47 zeigt die Kombination deſſelben Grundoktaëders o, (a : a : c), mit dem geraden Prisma zweiter Klaſſe a, (a : ∞a : ∞c).

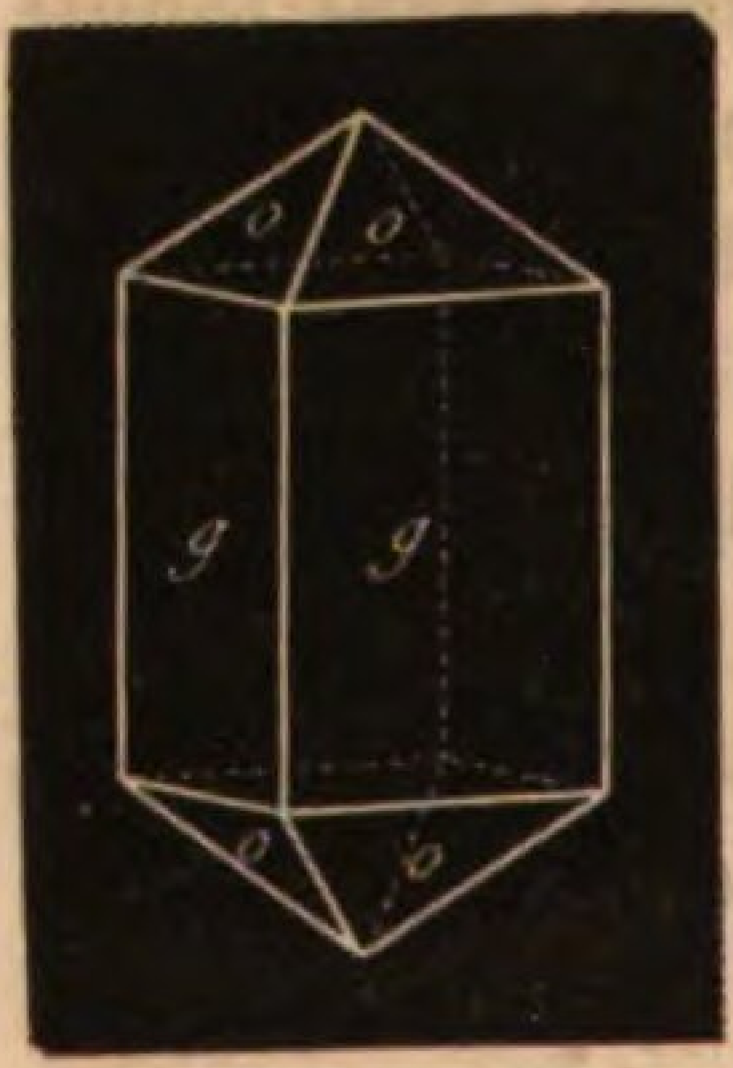


Fig 46.

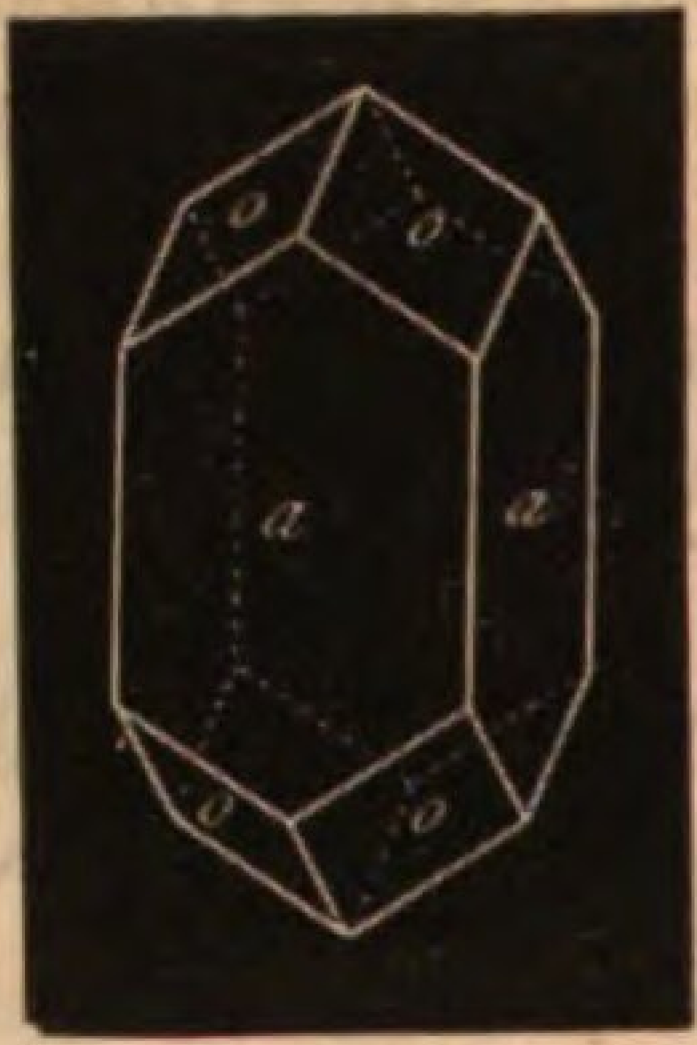


Fig. 47.

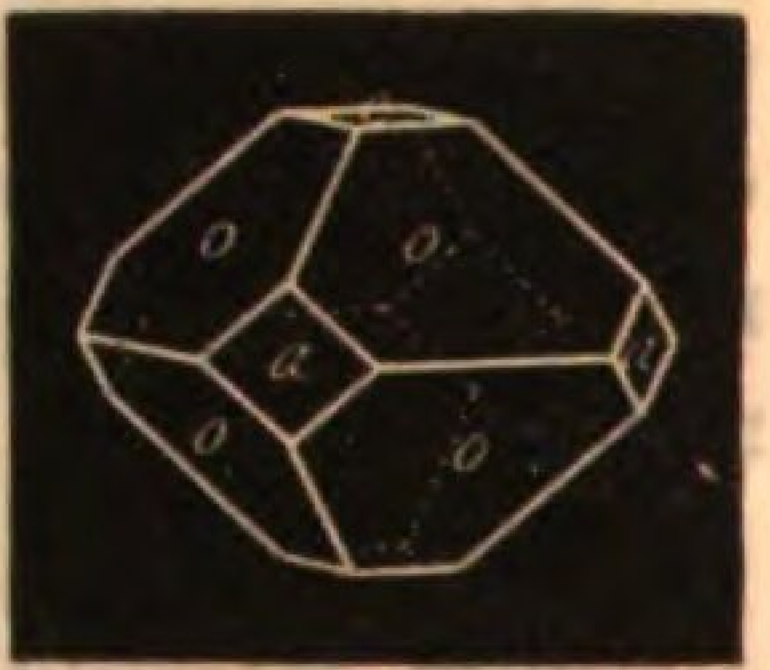


Fig. 48.

In Fig. 48 finden wir eine Kombination des Grundoktaëders o, (a : a : c), mit der geraden Endfläche c, und mit den Prismen zweiter Klaſſe a, (a : ∞a : ∞c); das Grundoktaëder herrſcht in der Kombination.

Fig. 49 zeigt eine Kombination der beiden geraden Prismen, g und a, welche die Formeln (a : a : ∞c) und (a : ∞a : ∞c) haben, mit dem Grundoktaëder o, (a : a : c), und mit dem entſprechenden Oktaëder zweiter Klaſſe d, (a : ∞a : c); das gerade Prisma (a : a : ∞c) herrſcht in der Kombination.

Fig. 49.

Fig. 50.

In Fig 50 findet ſich endlich eine Kombination des Grundoktaëders o, (a : a : c), mit dem ſpitzen Oktaëder derſelben Klaſſe 3, (a : a : 3c), und mit dem geraden Prisma der zweiten Klaſſe a (a : ∞a : ∞c). Das Prisma herrſcht in der Kombination.

3. Drittes Kryſtallſyſtem.

§. 29. Die dem dritten Kryſtallſyſteme angehörigen Formen ſind charakteriſirt durch 4 Achſen, von denen 3 einander gleich ſind und ſich unter Winkeln von 60° ſchneiden; die vierte Achſe iſt verſchiedener Art und ſteht ſenkrecht auf den drei andern. Man wählt dieſe einzelne Achſe zur Hauptachſe, und die drei gleichen Achſen werden Nebenachſen. Das Verhältniß zwiſchen der Länge der Hauptachſe und der der Nebenachſen iſt ein beliebiges.

Es iſt demnach klar, daß in dieſem Kryſtallſyſteme die Flächen ſymmetriſch vertheilt ſind in Bezug auf die drei Nebenachſen; während ſie in Bezug auf die Hauptachſe in einer Weiſe angeordnet ſind, die ganz verſchieden von der, in Bezug auf die Nebenachſen ſtattfindenden, iſt. Man trifft im dritten Kryſtallſyſteme, eben ſo wie im zweiten und allen folgenden Syſtemen, unbegrenzte Formen, die für ſich allein keinen Kryſtall begrenzen können.

Die hauptſächlichen einfachen Formen, die ſich in dieſem Syſteme zeigen, ſind folgende:

Hexagonaldodekaëder (Fig. 51), auch Bipyramidaldodekaëder genannt. Dieſe Formen haben 12 Flächen, 18 Kanten und 8 Ecken.

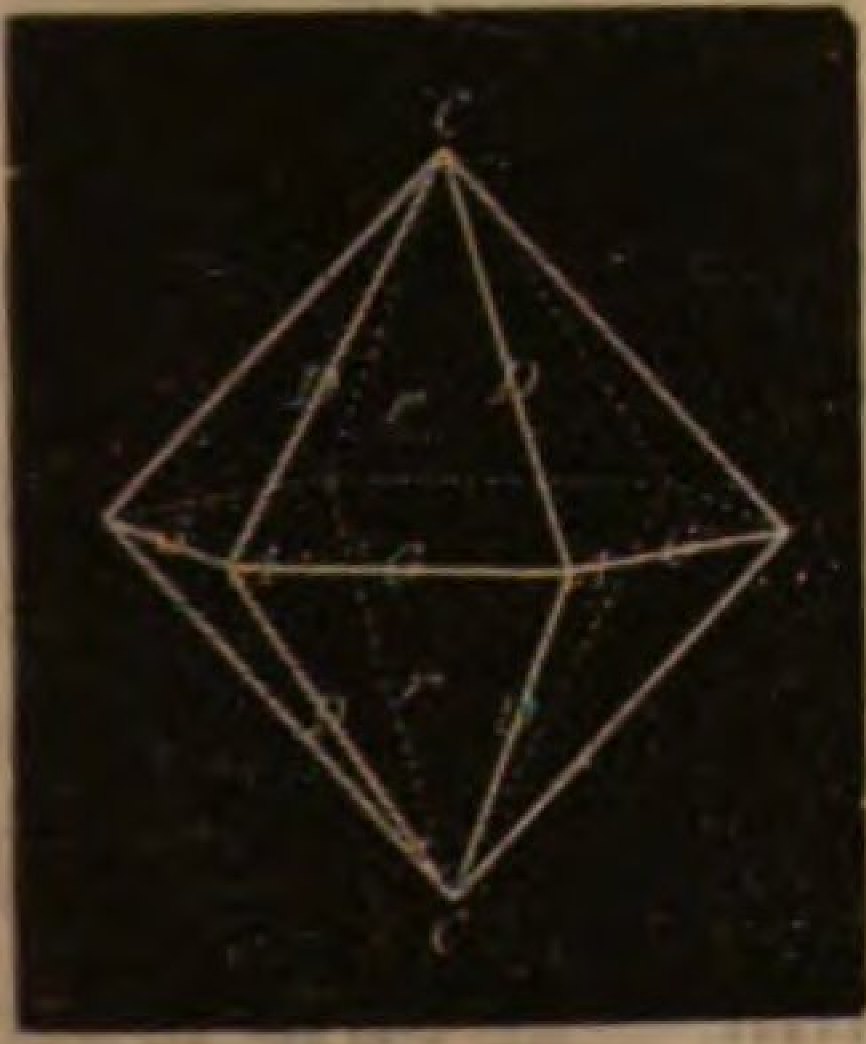


Fig. 51.

Die Flächen ſind gleichſchenklige Dreiecke.

Die Kanten ſind von zweierlei Art: 12 Endkanten D, und 6 Seitenkanten G.

Die Ecken ſind ebenfalls von zweierlei Art: 2 Endecken C, die regelmäßig und ſechsflächig ſind, und 6 vierflächige Seitenecken, welche nur ſymmetriſch ſind.

Der durch die Seitenkanten gelegte Durchſchnitt giebt die Baſis, welche ein reguläres Sechseck iſt und die drei Nebenachſen in ſich aufnimmt. Schnitte, welche durch zwei parallele Endkanten geführt werden, liefern Rhomben.

Man kann zwei Klaſſen dieſer Dodekaëder unterſcheiden, nach der Weiſe, wie die Nebenachſen in Bezug auf die Seiten der Baſis

liegen. In der erſten Klaſſe verbinden die Achſen die Ecken der Baſis, wie in Fig. 52. In der zweiten Klaſſe verbinden die Achſen die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Seiten, wie in Fig. 53.

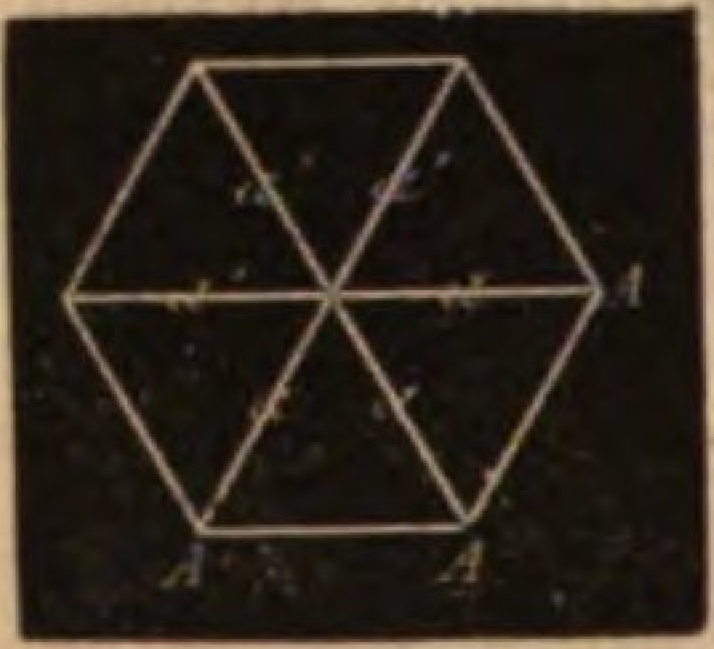


Fig. 52.

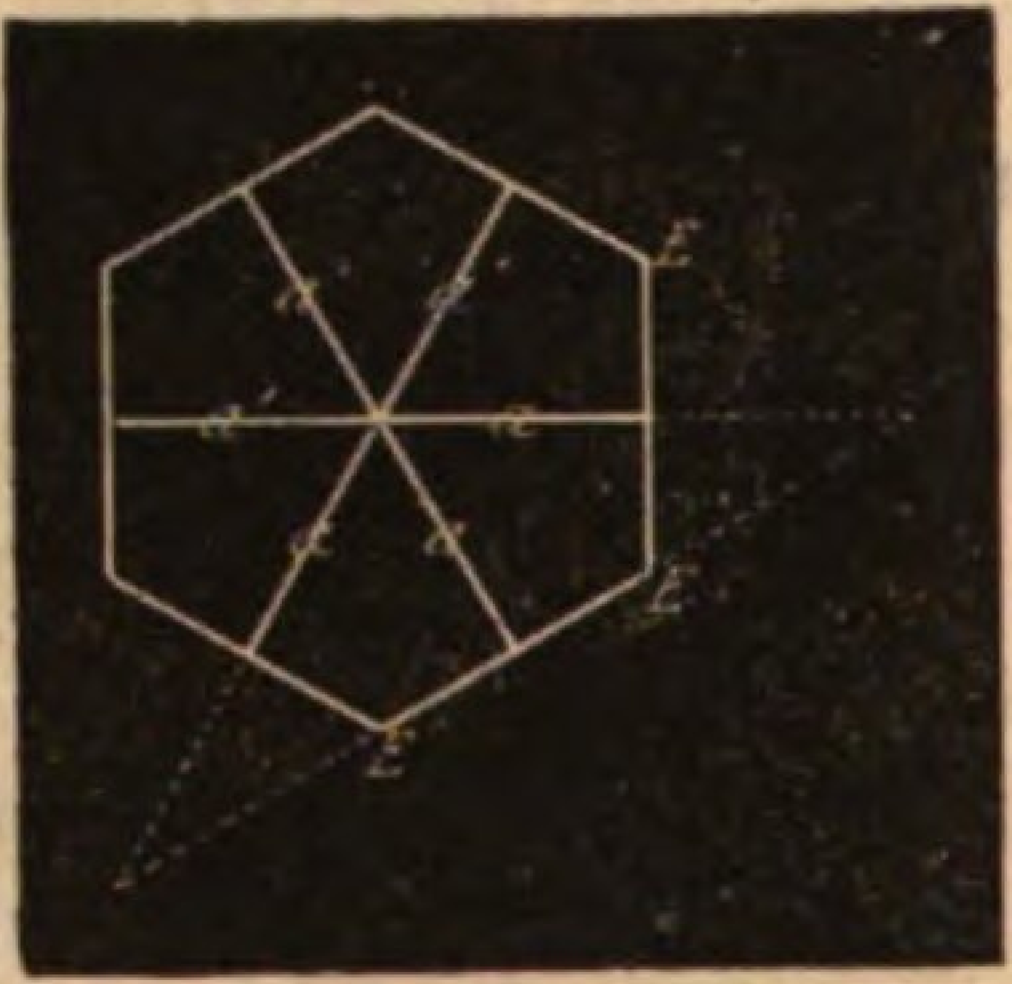


Fig. 53.

Die Flächen der Dodekaëder erſter Klaſſe, oder der direkten Dodekaëder, ſchneiden zwei Nebenachſen nach gleichen Längen a, und ſind der dritten parallel. Die Flächen der entſprechenden Dodekaëder zweiter Klaſſe, oder der Gegen-Dodekaëder, ſchneiden eine der Nebenachſen nach einer Länge a, und ihre Verlängerungen ſchneiden die beiden andern Nebenachſen nach der Länge 2a.

Demnach iſt die dem Dodekaëder der erſten Klaſſe zukommende Formel:

$$(a : a : \infty a : c);$$

während die des entſprechenden Dodekaëders zweiter Klaſſe iſt:

$$(2a : a : 2a : c).$$

Außer den eben beſprochenen beiden Dodekaëdern, kann ſich eine unendliche Menge anderer, aus den zwei Klaſſen, darbieten, deren allgemeine Formeln ſein werden:

$$(a : a : \infty a : mc) \qquad (2a : a : 2a : mc)$$

Die Dodekaëder ein und derſelben Subſtanz pflegen aber ſtets unter ſich ſehr einfache Beziehungen darzubieten. Wenn man dieſe Dodekaëder auf Syſteme gleicher Nebenachſen zurückführt, ſo werden ihre Hauptachſen unter ſich ſehr einfache rationale Verhältniſſe zeigen; mit andern Worten: die Werthe von m werden ſein: 2, 3, 4 oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$.

Man wird alſo eins dieſer Dodekaëder zur Hauptform oder zur Grundform auswählen, und zwar vorzugsweiſe das, welches

am häufigſten vorkommt oder welches gewöhnlich in den Kombinationen herrſcht. Wenn man der Grundform die Formel giebt:

$$(a : a : \infty a : c)$$

ſo werden die Formeln der verſchiedenen Dodekaëder ſein:

Dodekaëder derſelben Klaſſe:	Dodekaëder der zweiten Klaſſe:
$(a : a : \infty a : 2c)$	$(2a : a : 2a : c)$
$(a : a : \infty a : 3c)$	$(2a : a : 2a : 2c)$
$(a : a : \infty a : 4c)$	$(2a : a : 2a : 3c)$
$(a : a : \infty a : \frac{1}{2}c)$	$(2a : a : 2a : 4c)$
$(a : a : \infty a : \frac{1}{3}c)$	$(2a : a : 2a : \frac{1}{2}c)$
$(a : a : \infty a : \frac{1}{4}c)$	$(2a : a : 2a : \frac{1}{3}c)$
	$(2a : a : 2a : \frac{1}{4}c)$.

Außerdem findet man aber auch ſehr häufig unbegrenzte Formen, welche als Grenzformen der Dodekaëder betrachtet werden können, die man erhält, wenn man $m = o$ oder $m = \infty$ ſetzt, in den allgemeinen Formeln:

$$(a : a : \infty a : mc) \qquad (2a : a : 2a : mc).$$

Setzt man $m = o$ in dieſen Formeln, ſo reduciren ſich die Dodekaëder auf eine der Baſis gleiche und parallele Fläche. Wir wollen dieſer Fläche den Namen: gerade Endfläche, geben. Die Bezeichnung dieſer Endfläche wird alſo ſein: $(a : a : \infty a : oc)$; man ſchreibt aber gewöhnlich ihre Formel: $(\infty a : \infty a : \infty a : mc)$, d. h. man betrachtet dieſe Fläche als die Grenze der Hexagonaldodekaëder, welche die Hauptachſe mc haben, deren Nebenachſen aber gewachſen ſind, bis ſie unendlich wurden, ohne daß ſie indeſſen aufhörten gleich zu ſein.

Macht man $m = \infty$, ſo hat man zwei ſechsſeitige Prismen, deren Formeln ſind:

$$(a : a : \infty a : \infty c)$$
$$(2a : a : 2a : \infty c).$$

Rhomboëder oder Hemidodekaëder (Fig. 54). Die Rhomboëder haben 6 Flächen, 12 Kanten und 8 Ecken. Die Flächen ſind Rhomben, die Kanten ſind von zwei Arten, 6 End=

Fig. 54.

kanten X und 6 Seitenkanten Z. Die Ecken ſind auch von zweierlei Art: 2 regelmäßige dreiflächige Ecken C, und 6 dreiflächige aber unregelmäßige Ecken E.

Die Hauptachſe verbindet die beiden Endecken C, während die Nebenachſen die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Seitenkanten Z verbinden. Durchſchnitte, welche durch zwei geneigte Diagonalen CE und und C′E′ hindurchgehen, geben Rhomben, deren Ebenen ſenkrecht auf den Rhomboëderflächen ſtehen, welchen dieſe Diagonalen angehören. Es giebt drei Durchſchnitte dieſer Art in einem Rhomboëder; man nennt ſie die **Hauptdurchſchnitte** des Rhomboëders.

Man kann das Rhomboëder betrachten, als ob es aus dem Hexagonaldodekaëder auf ähnliche Weiſe entſtanden wäre, wie wir das Tetraëder aus dem regulären Oktaëder abgeleitet haben; wenn man ſich nämlich denkt, daß die abwechſelnden Flächen des Dodekaëders ſich ſoweit entwickeln, daß die dazwiſchen gelegenen Flächen ganz verſchwinden; die übrigbleibenden Flächen des Dodekaëders ſind je zwei parallel. Da man aber das eine oder das andere Syſtem der abwechſelnden Flächen wählen kann, ſo wird man natürlich zwei Rhomboëder erhalten (Fig. 54 u. 55), welche vollſtändig gleich ſind, und die zuſammenfallen würden, wenn man eins von ihnen 60° um ſeine Hauptachſe drehen würde. Wir wollen dieſe beiden Rhomboëder unterſcheiden als **Rhomboëder erſter Klaſſe** und als **Rhomboëder zweiter Klaſſe**, oder auch als **directes Rhomboëder** und **Gegenrhomboëder**.

Fig. 55.

Da die Flächen der Rhomboëder zuſammenfallen mit denen des Hexagonaldodekaëders, ſo werden natürlich ihre Bezeichnungen dieſelben ſein, wie die der Flächen des Dodekaëders; nur verſieht man ihre Formeln, um ſie von den letzteren zu unterſcheiden, mit

dem Coëfficienten: ½. Hiernach iſt die Bezeichnung der Rhomboëder erſter Klaſſe:

$$\tfrac{1}{2}\,(a : a : \infty a : mc)$$

und die der Rhomboëder zweiter Klaſſe wird:

$$\tfrac{1}{2}\,(a' : a' : \infty a : mc).$$

Wir haben den zwei erſten Achſen in der letzten Formel einen Accent gegeben, um auszudrücken, daß die Flächen der Rhomboëder zweiter Klaſſe in ihren Verlängerungen die Achſen ſchneiden, welche von den Rhomboëdern erſter Klaſſe direkt geſchnitten werden.

Ein und dieſelbe Subſtanz, welche im dritten Kryſtallſyſteme kryſtalliſirt, zeigt oft mehrere Rhomboëder der erſten und der zweiten Klaſſe. Nimmt man die Nebenachſen dieſer Rhomboëder gleich an, ſo findet man, daß die Längen ihrer Hauptachſen unter einander in einem rationalen und einfachen Verhältniſſe ſtehen, ſo, wie dies für die Dodekaëder gilt. Man wählt gewöhnlich eins dieſer Rhomboëder zur Grundform, und vergleicht mit dieſem die übrigen.

Die Rhomboëder, deren Flächen dieſelbe Stellung haben, wie die Flächen des Hauptrhomboëders, werden wir als der erſten Klaſſe angehörig betrachten; der zweiten Klaſſe werden wir alle diejenigen einreihen, deren Flächen in der Richtung der Kanten des Hauptrhomboëders liegen.

Die Rhomboëder bieten, wie die Oktaëder des zweiten Kryſtallſyſtems, Reihen von ſpitzeren und ſtumpferen Formen dar.

Bei Vergleichung irgend eines Rhomboëders dieſer Reihen mit dem nächſt ſtumpferen Rhomboëder finden wir meiſtens, in Bezug auf die Länge der Hauptachſen im erſten gegebenen und im nächſtfolgenden ſtumpferen Rhomboëder — (die Nebenachſen ſtets als gleichbleibend angenommen) — das Verhältniß von 2 : 1. Man erhält aus jedem Rhomboëder auch das nächſt ſtumpfere, wenn man für die Flächen des letzteren eine ſolche Neigung gegen die Hauptachſe einführt, wie ſie die Endkanten des erſten Rhomboëders gegen ſeine Hauptachſe zeigen. Wenn ſich nun die Hauptachſen des erſten gegebenen und des nächſtfolgenden ſtumpferen Rhomboëders verhalten, wie $c : \tfrac{1}{2}c$, ſo verhält ſich natürlich auch die Länge der Hauptachſe des erſten gegebenen Rhomboëders zu

der des nächſtfolgenden ſpitzeren, wie c : 2c, und wir können aus dem gegebenen das nächſt ſpitzere auch ableiten, wenn wir den Endkanten des geſuchten ſpitzeren Rhomboëders die Neigung gegen die Hauptachſe geben, welche die Flächen des erſten gegebenen Rhomboëders gegen ſeine Hauptachſe zeigen. Wenn das gegebene Rhomboëder der erſten Klaſſe angehört, ſo muß natürlich das auf obige Weiſe abgeleitete erſte nächſt ſtumpfere, ſo wie auch das erſte nächſt ſpitzere, Rhomboëder der zweiten Klaſſe angehören, während das dann folgende zweite, ſowohl ſtumpfere, als auch ſpitzere, wieder in die erſte Klaſſe fällt.

Die Bezeichnungen der Rhomboëder, welche dieſe Reihen bilden, ſind folgende:

3tes ſtumpfes Rhomboëder	$(a' : a' : \infty a : \frac{1}{8}c)$
2tes " "	$(a : a : \infty a : \frac{1}{4}c)$
1tes " "	$(a' : a' : \infty a : \frac{1}{2}c)$
Grundrhomboëder	$(a : a : \infty a : c)$
1tes ſpitzes Rhomboëder	$(a' : a' : \infty a : 2c)$
2tes " "	$(a : a : \infty a : 4c)$
3tes " "	$(a' : a' : \infty a : 8c)$

Man findet bisweilen aber auch Rhomboëder, in denen die Hauptachſen 3 oder 5mal ſo lang ſind, als die Hauptachſe des Grundrhomboëders.

Das dritte Kryſtallſyſtem bietet noch einige andere einfache mehr complicirte Formen dar: einen Körper mit 24 Flächen, welche ungleichſeitige Dreiecke ſind; man hat ihn Didodekaëder genannt, oder Pyramidenrhomboëder, weil er als ein Rhomboëder erſcheint, auf deſſen Flächen flache irregulär vierſeitige Pyramiden aufgeſetzt ſind. Ferner gehört hierher ein Körper mit 12 ungleichſeitig dreieckigen Flächen, der eine hemiedriſche Form des vorigen iſt; man nennt ihn: Hemididodekaëder oder Skalenoëder oder Bipyramoid, weil er dem Hexagonaldodekaëder, der ſechsſeitigen Doppelpyramide, einigermaßen ähnelt, ſich jedoch gleich dadurch auszeichnet, daß ſeine Seitenkanten nicht in einer Ebene liegen, ſondern ein Zickzack um den Kryſtall bilden. Wegen des ſeltneren Vorkommens dieſer Formen wollen wir uns nicht dabei aufhalten.

§ 30. **Zuſammengeſetzte Formen des dritten Syſtems.** — Wir wollen nun einige zuſammengeſetzte Formen des dritten Kryſtallſyſtems betrachten.

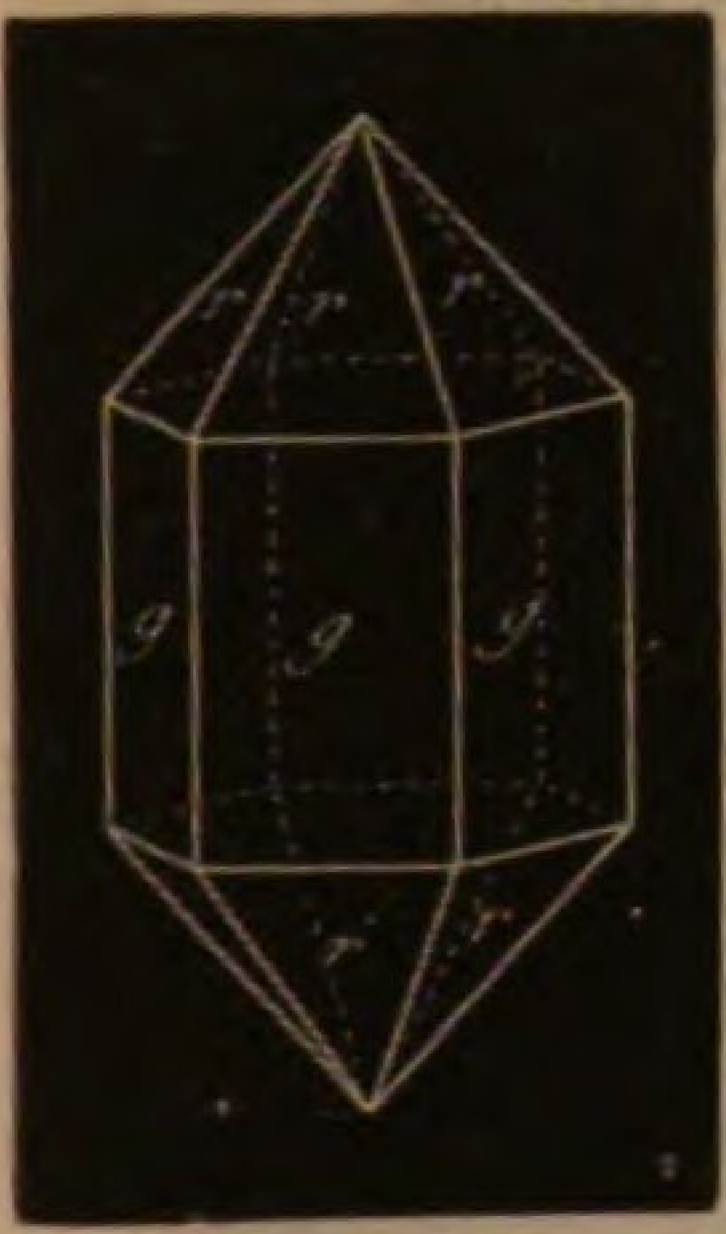


Fig. 56.

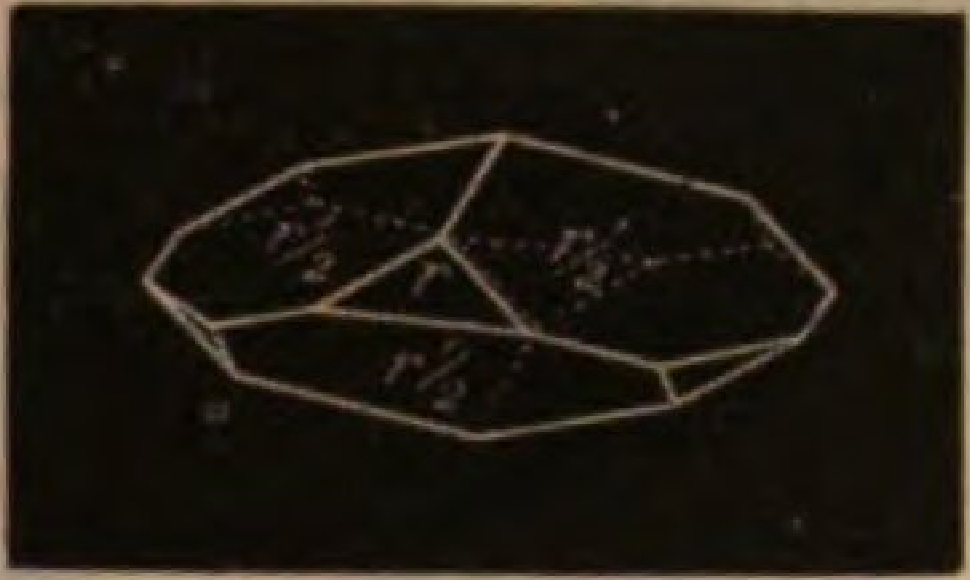


Fig. 57.

Fig. 56 ſtellt eine Kombination des Grunddodekaëders r mit dem erſten ſechsſeitigen Prisma g dar.

Fig. 57 zeigt eine Kombination des Grundrhomboëders r, deſſen Bezeichnung iſt: $\frac{1}{2}(a : a : \infty a : c)$, mit ſeinem erſten ſtumpfen Rhomboëder $^{r'}/_{2}$, deſſen Bezeichnung iſt: $\frac{1}{2}(a' : a' : \infty a : \frac{1}{2}c)$; dies letzte Rhomboëder $^{r'}/_{2}$ iſt darin die herrſchende Form.

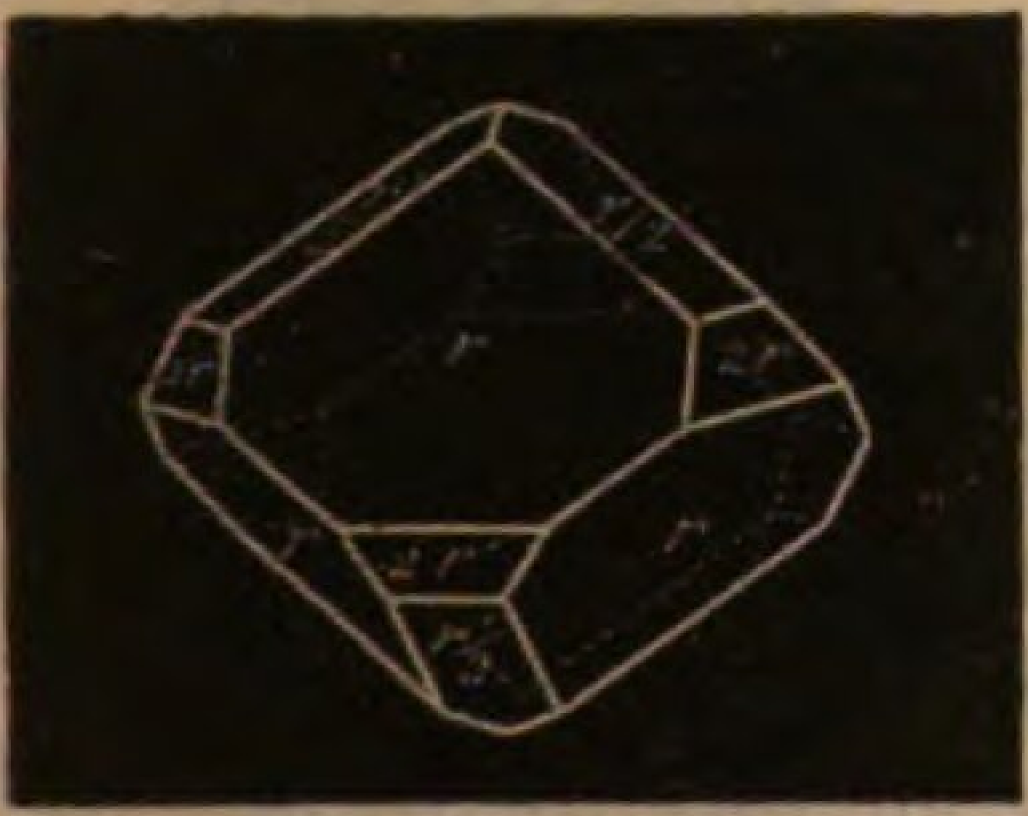


Fig. 58.

Fig. 58 zeigt eine Kombination des Grundrhomboëders r

$$\frac{1}{2}(a : a : \infty a : c)$$

mit ſeinem erſten ſtumpfen Rhomboëder $^{r'}/_{2}$:

$$\frac{1}{2}(a' : a' : \infty a : \frac{1}{2}c)$$

und mit ſeinem erſten ſpitzen Rhomboëder 2r′

$$\frac{1}{2}(a' : a' : \infty a : 2c);$$

das Rhomboëder r iſt die herrſchende Form.

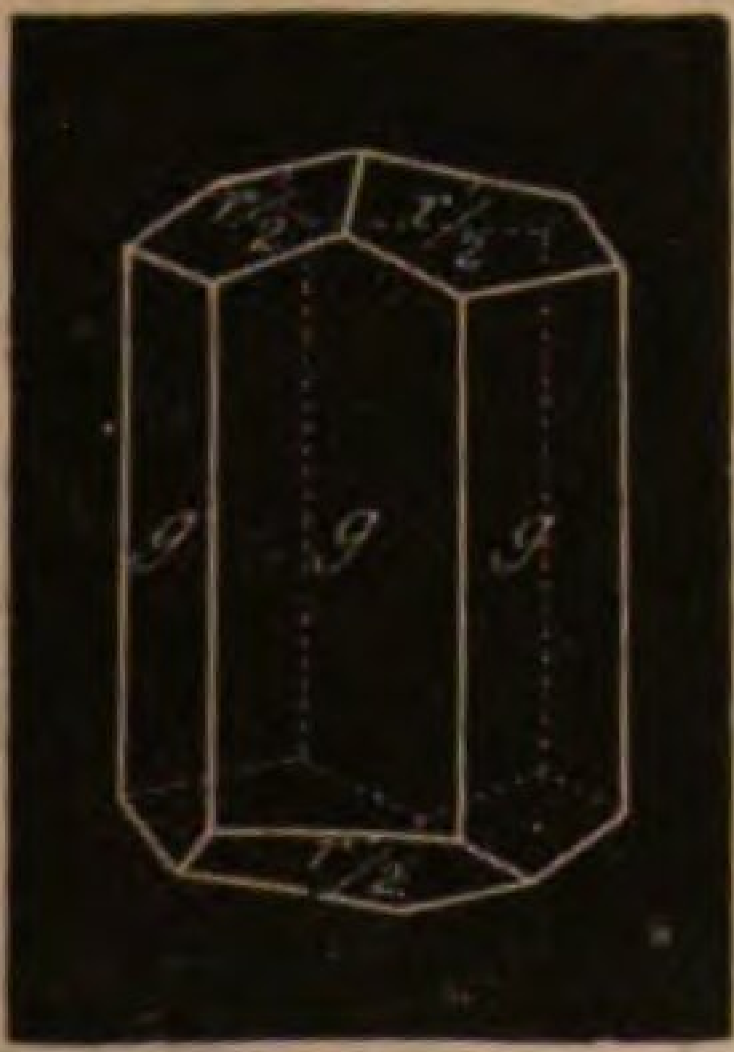


Fig. 59. Fig. 60.

Fig. 59 zeigt die Kombination des Grundrhomboëders

$$\frac{1}{2}(a : a : \infty a : c)$$

mit ſeinem zweiten ſpitzen Rhomboëder 4r

$$\frac{1}{2}(a : a : \infty a : 4c),$$

worin dies letzte Rhomboëder, 4r, das herrſchende iſt.

Fig. 60 zeigt eine Kombination

des erſten ſechsſeitigen Prisma, g, mit einem Rhomboëder, $^{r}/_{2}$, der zweiten Klaſſe.

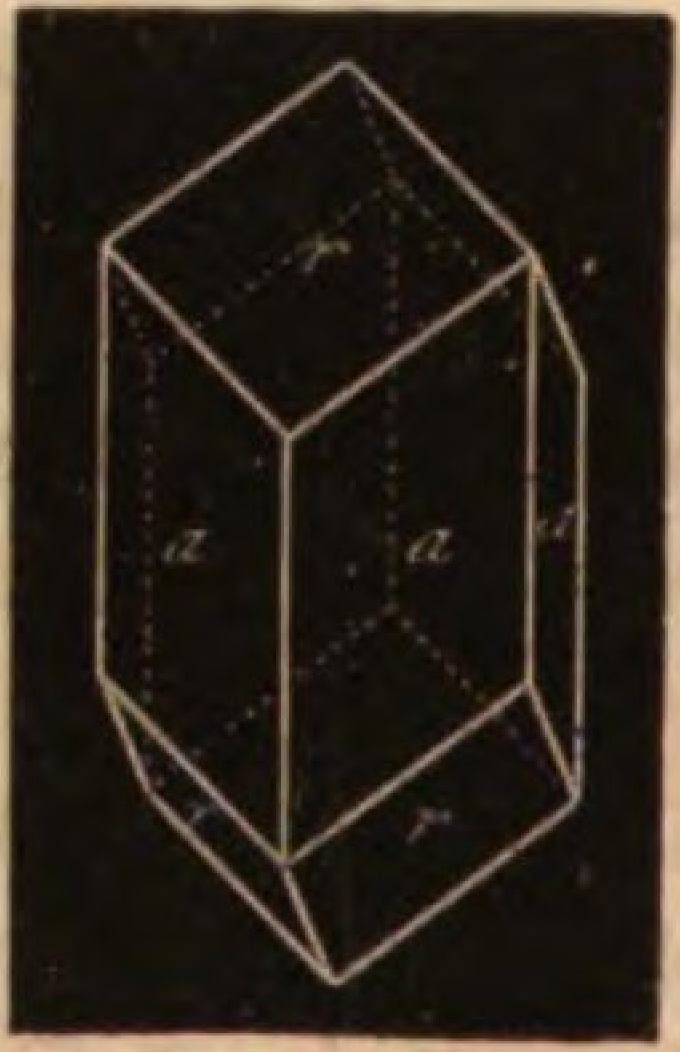


Fig. 61.

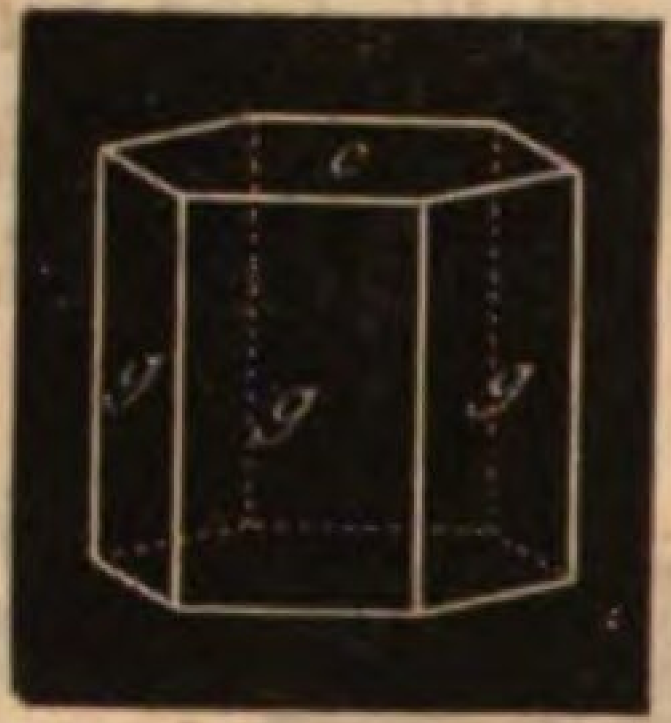


Fig. 62.

Fig. 61 zeigt eine Kombination des Grundrhomboëders r mit dem zweiten ſechsſeitigen Prisma a.

Fig. 62 ſtellt eine Kombination des ſechsſeitigen Prisma, g, mit der Endfläche, c, dar.

4. Viertes Kryſtallſyſtem.

§ 31. Die Formen des vierten Kryſtallſyſtems zeichnen ſich durch 3 rechtwinklige Achſen aus, die alle drei unter ſich ungleich und von verſchiedener Art ſind. Es geht hieraus hervor, daß man die Hauptachſe völlig willkührlich wählen kann. Die Größenverhältniſſe unter den drei Achſen ſind ganz beliebige, und im Allgemeinen irrationale.

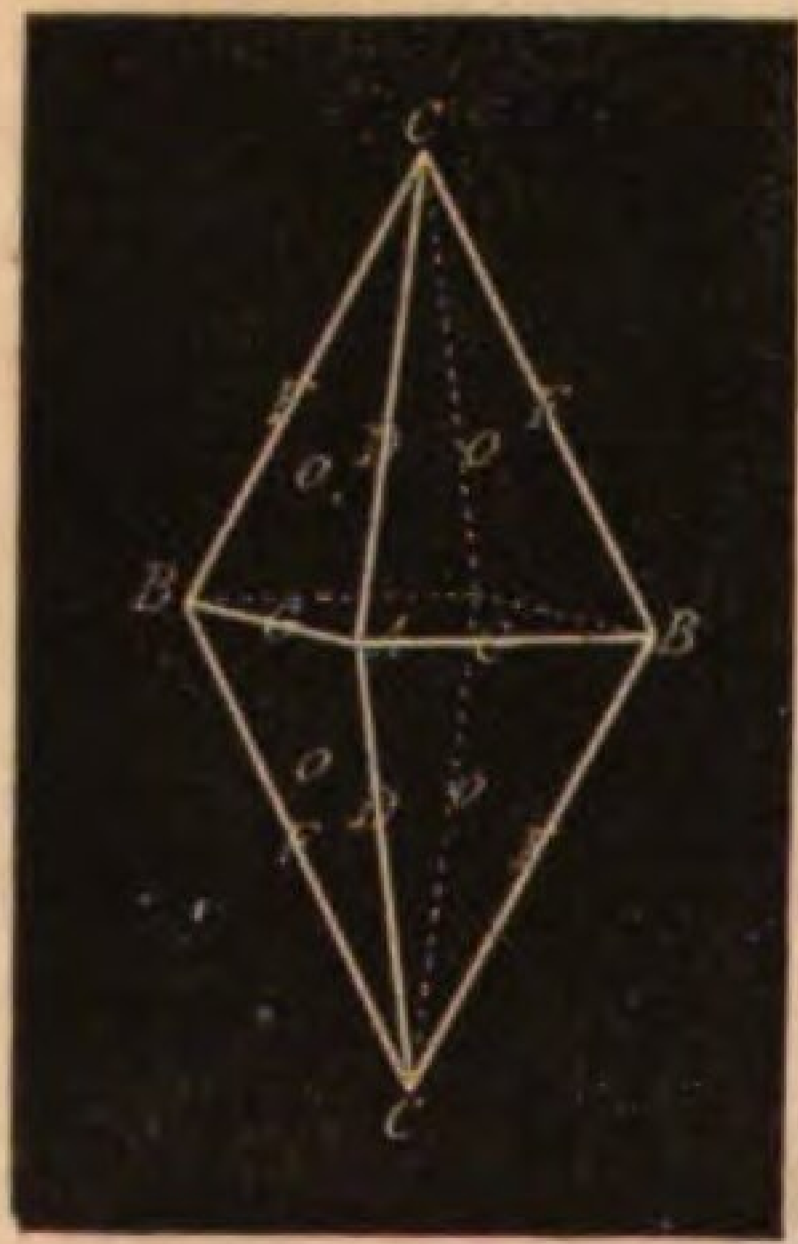


Fig. 63.

Die Formen, welche in dieſem Syſteme auftreten, ſind folgende:

Einfache Formen. — Orthorhombiſche Oktaëder (Fig. 63). Die Flächen dieſer Oktaëder ſind ungleichſeitige Dreiecke. Die Kanten ſind von dreierlei Art: 4 Endkanten **D**, welche die Endpunkte der Hauptachſe **C** und der erſten Nebenachſe **A** verbinden, 4 Endkanten **F**, welche die Endpunkte der Hauptachſe und der zweiten Nebenachſe **B** verbinden, und noch vier Seitenkanten **G**, welche die Endpunkte der Nebenachſen mit einander verbinden.

Die Ecken ſind von dreierlei Art: 2 Endecken **C** an den Enden der Hauptachſe, 2 Seitenecken **A** an den Enden der erſten

Nebenachſe und 2 Seitenecken B an den Enden der zweiten Nebenachſe.

Die durch die Endkanten gelegten Durchſchnitte geben Rhomben (Fig. 64 u. 65); ebenſo der durch die Seitenkanten geführte Durchſchnitt, welcher die *Baſis* (Fig. 66) giebt. Wegen dieſer rhombiſchen Baſis nennt man die hier betrachteten Oktaëder: Rhombenoktaëder, oder auch: orthorombiſche Oktaëder, weil die Hauptachſe gerade auf der Baſis ſteht.

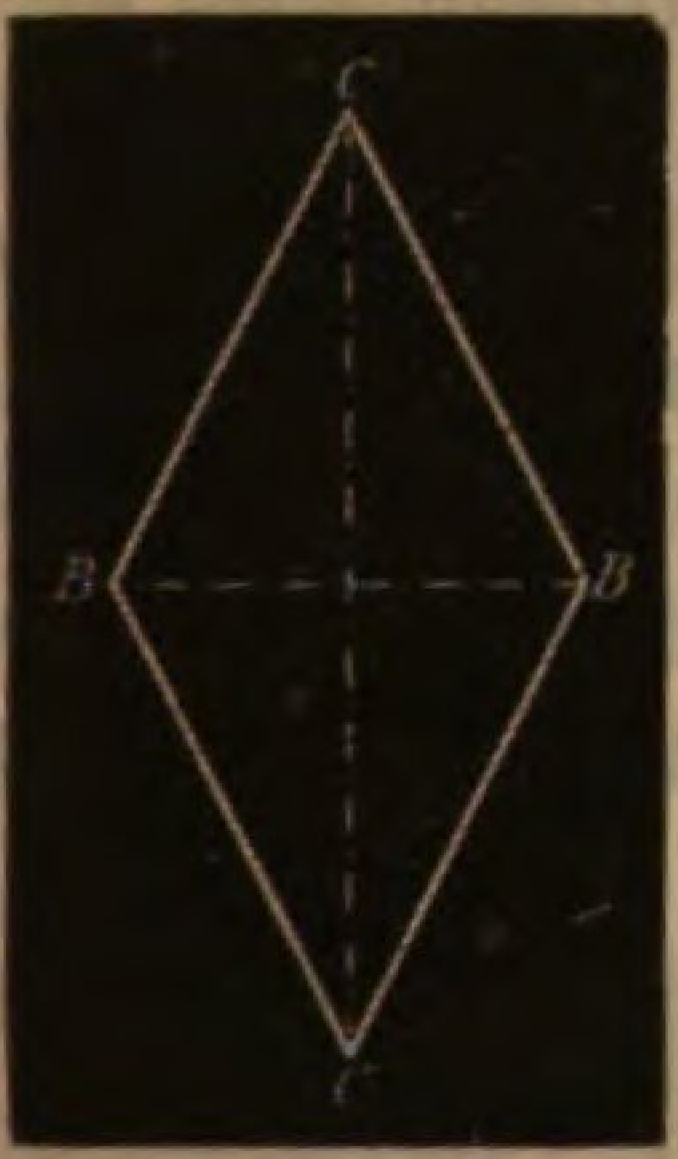


Fig. 64.

Fig. 65.

Fig. 66

Wenn ein und dieſelbe Subſtanz die Form mehrerer Rhombenoktaëder annimmt, ſo zeigen alle dieſe Oktaëder ſehr einfache Verhältniſſe zwiſchen der Länge ihrer Achſen.

Die Bezeichnung der Grundform iſt:

$$(a : b : c).$$

Die andern Oktaëder, welche die nämliche Subſtanz zeigen kann, laſſen ſich dann durch folgende Formeln bezeichnen:

$$(a : b : mc)$$
$$(a : mb : c)$$
$$(ma : b : c)$$
$$(ma : nb : c),$$

wo dann m und n rationale und ſehr einfache Zahlen bedeuten.

Die drei erſten Fälle können auch als beſondere Fälle des vierten betrachtet werden.

Die Zahl der Oktaëder des vierten Syſtems, die ſich bei der nämlichen Subſtanz zeigen *können*, iſt alſo noch viel größer, als im zweiten Syſteme. In der Wirklichkeit iſt dieſe Zahl aber *ſehr*

beſchränkt, und man findet faſt nur die Oktaëder, welche folgenden Formeln entſprechen:

$$(a : b : c)$$

$$(a : b : {}^1/_2c) \qquad (a : b : 2c)$$

$$(a : b : {}^1/_3c) \qquad (a : b : 3c),$$

und die Grenzformen, die man erhält, wenn man in unſern allgemeinen Formeln m und n entweder = o oder = ∞ ſetzt.

Macht man m oder n = o, ſo reduzirt man das Oktaëder auf einfache Flächen, die ſenkrecht auf einer der Kryſtallachſen ſtehen. Man erhält auf dieſe Weiſe:

1) Eine auf die Hauptachſe ſenkrechte Fläche, wenn man c = o ſetzt; wonach die Bezeichnung dieſer Flächen ſein ſollte: (ma : nb : oc); man bezeichnet ſie aber gewöhnlich (∞a : ∞b : c), indem man annimmt, ſie ſtamme von Oktaëdern (ma : nb : c) ab, welche die Hauptachſe c beſitzen, deren Nebenachſen aber bis zum Unendlichen angewachſen ſind.

2) Eine auf die erſte Nebenachſe ſenkrechte Fläche, indem man a = o ſetzt, ihre Bezeichnung ſollte alſo ſein: (oa : mb : nc); man bezeichnet ſie aber meiſtens: (a ∞b : ∞c); man ſieht ſie alſo an, als ſei ſie abgeleitet von Oktaëdern (a : mb : nc), welche die Nebenachſe a haben, in denen aber die Achſen b und c unendlich geworden ſind.

3) Eine auf die zweite Nebenachſe ſenkrechte Fläche, wenn b = o geſetzt wird. Ihre Bezeichnung wäre danach: (ma : ob : nc); doch wird ſie gewöhnlich bezeichnet: (∞a : b : ∞c) und man betrachtet ſie als die Grenze der Oktaëder, deren zweite Nebenachſe = b iſt, in welchen aber die Achſen a und c unendlich geworden ſind.

Macht man m oder n in der allgemeinen Formel = ∞, ſo erhält man drei Syſteme von Prismen, deren Kanten einer der drei Achſen parallel laufen:

1) Das erſte Syſtem, c = ∞, enthält vertikale Prismen, deren Flächen der Hauptachſe parallel ſind; ihre allgemeine Formel iſt: (a : mb : ∞c); ſie haben dieſelbe Baſis wie das Oktaëder, von dem ſie abſtammen. Die Bezeichnung des vertikalen Prisma, welches vom Grundoktaëder abſtammt, iſt (a : b : ∞c).

2) Das zweite Syſtem, $a = \infty$, enthält horizontale Prismen, deren Flächen der erſten Nebenachſe a parallel ſind. Ihre allgemeine Bezeichnung iſt $(\infty a : b : mc)$; die Formel für das vom Grundoktaëder abſtammende Prisma iſt: $(\infty a : b : c)$.

3) Das dritte Syſtem, $b = \infty$, enthält horizontale Prismen, deren Flächen der zweiten Nebenachſe b parallel ſind. Ihre allgemeine Bezeichnung iſt $(ma : \infty b : c)$ und die des vom Grundoktaëder abgeleiteten iſt: $(a : \infty b : c)$.

§. 32. **Zuſammengeſetzte Formen.** — Folgende zuſammenſetzte Formen ſind in dieſem Syſteme die hauptſächlichſten:

Fig. 67: Kombination des Grundoktaëders o mit dem ſtumpfen Oktaëder $\frac{o}{3}$, mit der Endfläche c und mit dem erſten horizontalen Prisma f $(\infty a : b : c)$ der Grundform.

Fig. 68: Kombination des Grundoktaëders o mit ſeinem vertikalen Prisma g und dem vertikalen Prisma $g/2$.

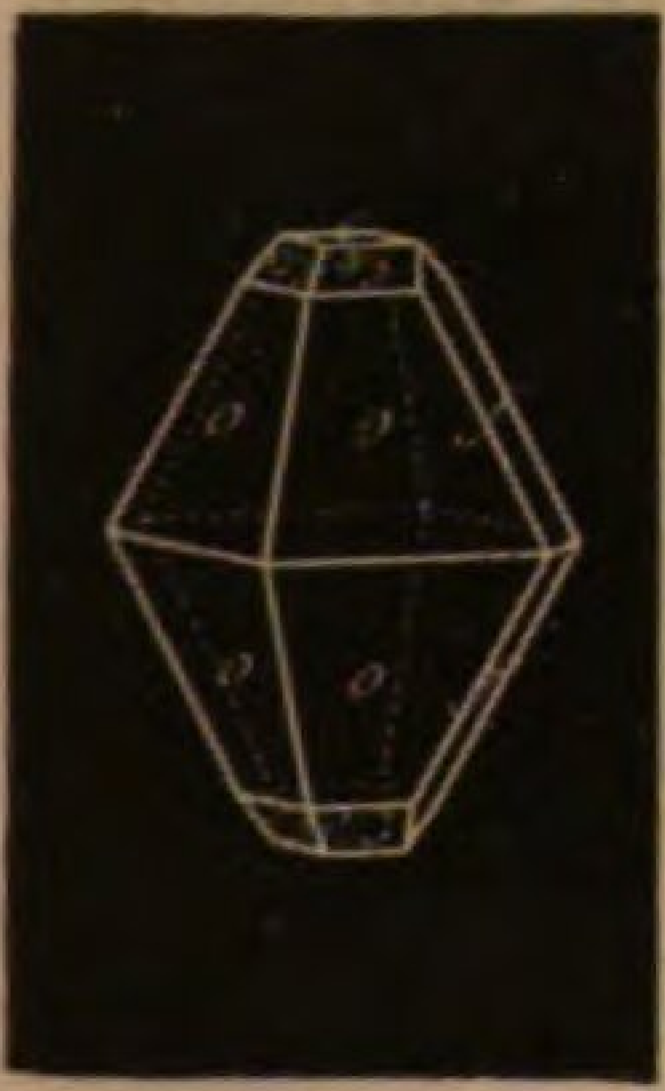


Fig. 67.

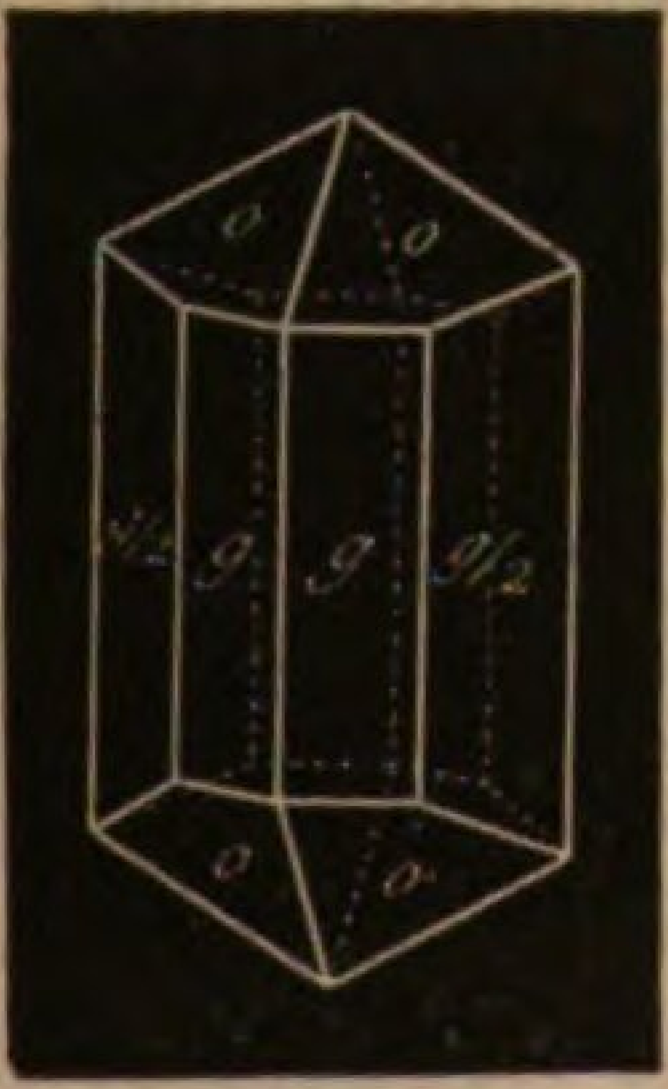


Fig. 68.

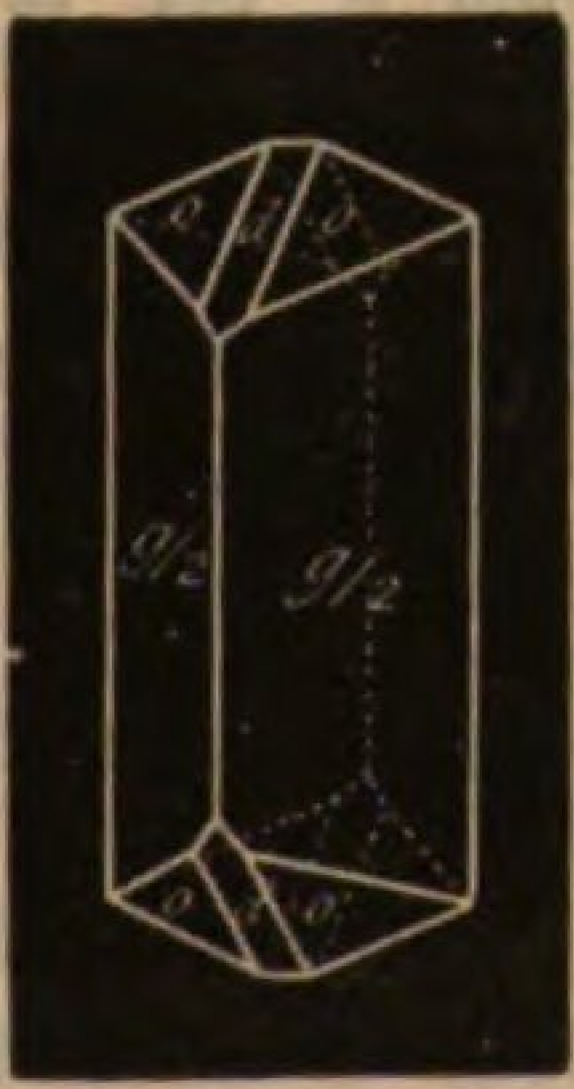


Fig. 69.

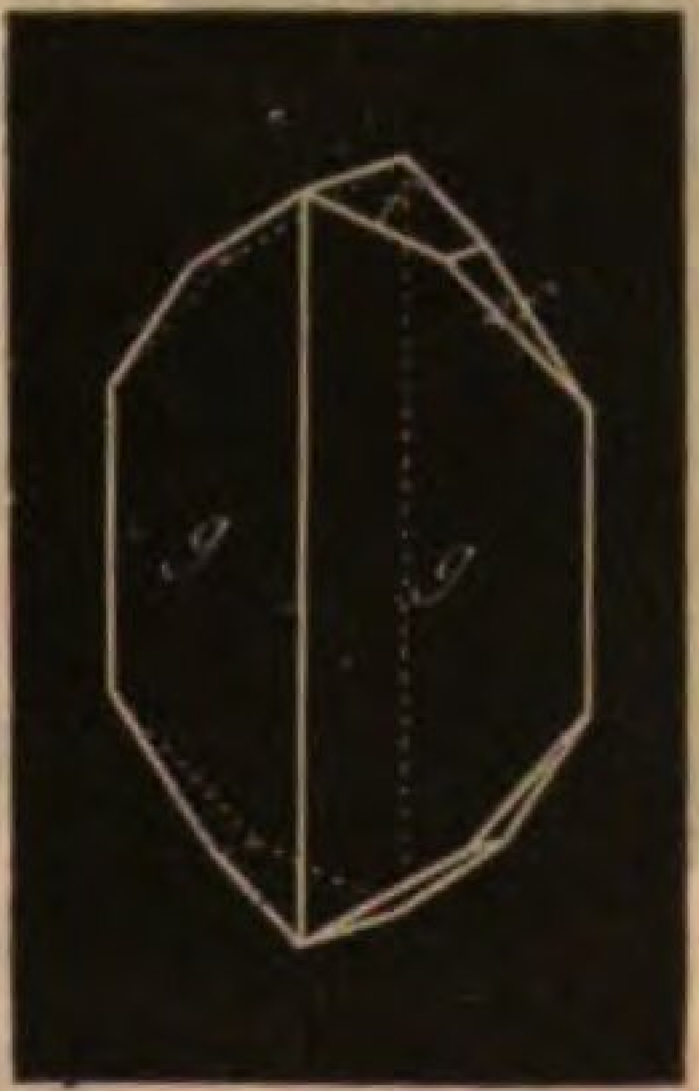


Fig. 70.

Fig. 69: Kombination des Grundoktaëders o mit ſeinem zweiten horizontalen Prisma d $(a : \infty b : c)$ und mit dem vertikalen Prisma $g/2$.

Fig. 70: Kombination des vertikalen Prisma g der Grundform mit dem erſten horizontalen Prisma f der Grundform, und mit einem erſten horizontalen ſpitzeren Prisma 2f.

Fig. 71: Kombination des erſten horizontalen Prisma f der Grundform, des zweiten horizontalen Prisma $d/2$ und der geraden Endfläche c.

Fig. 72: Dieſelbe Form mit herrſchender Endfläche.

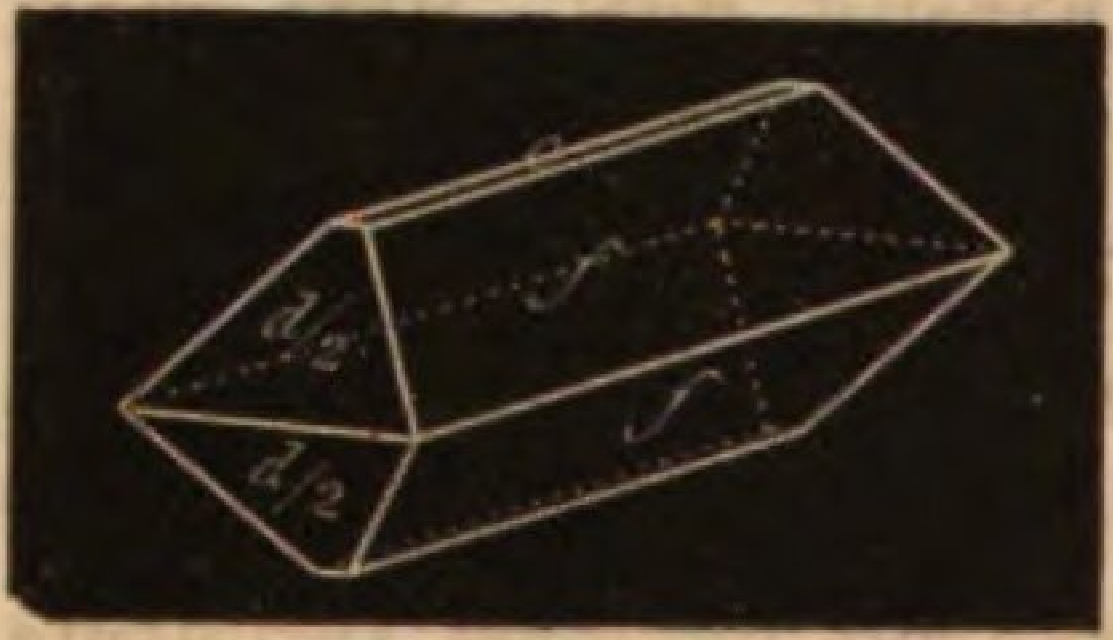


Fig. 71.

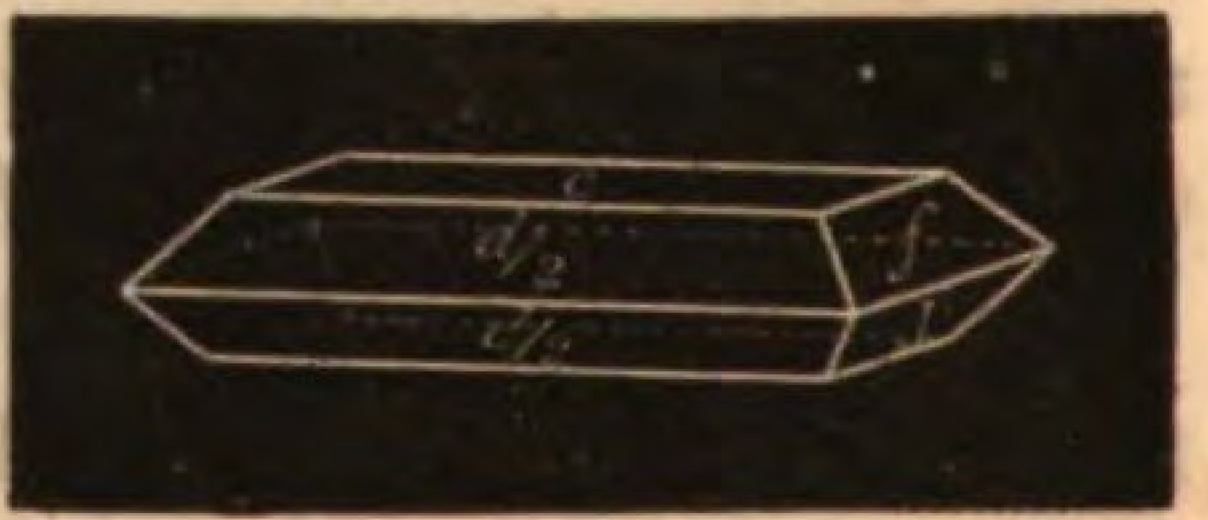


Fig. 72.

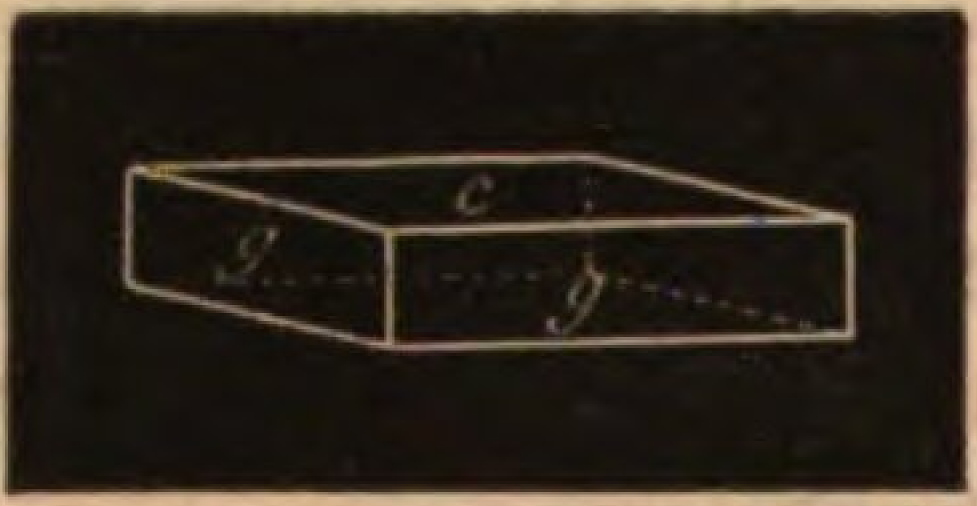


Fig. 73.

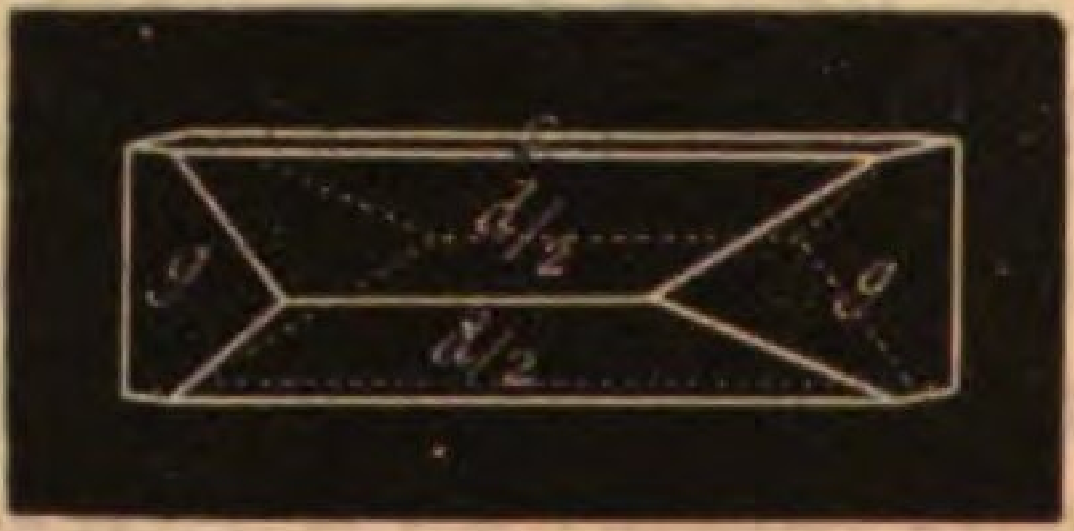


Fig. 74.

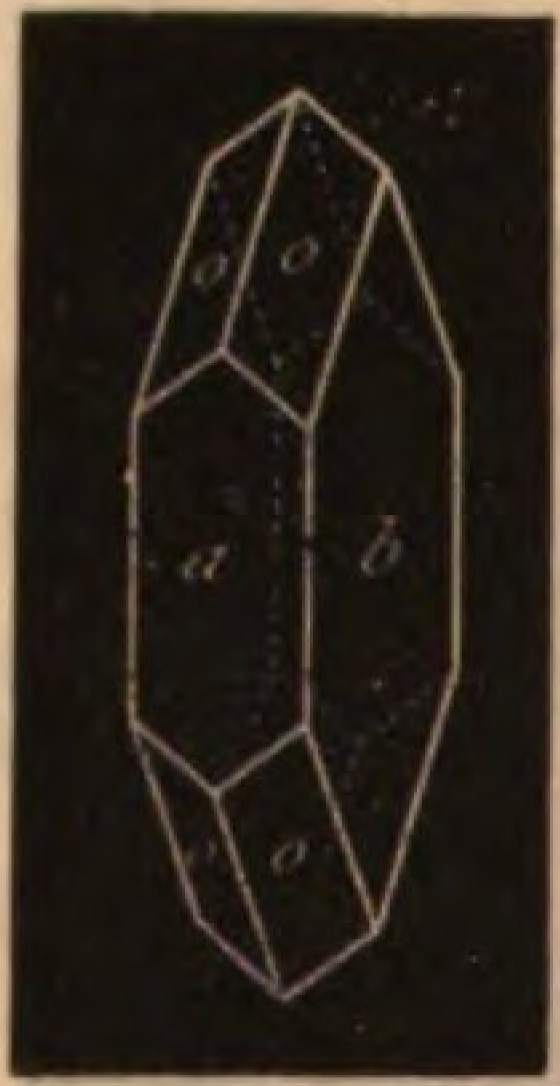


Fig. 75.

Fig. 73: Kombination des erſten vertikalen Prisma g der Grundform, mit der herrſchenden geraden Endfläche c.

Fig. 74: Kombination des vertikalen Prisma g der Grundform, des zweiten horizontalen Prisma $^d/_2$ und der Endfläche c.

Fig. 75: Kombination des Grundoktaëders o mit den Seitenflächen a und b.

5. Fünftes Kryſtallſyſtem.

§ 33. Der Charakter des fünften Kryſtallſyſtems iſt: daß von den drei ungleichen Achſen eine rechtwinklig auf den beiden andern ſteht, während zwei ſchief gegen einander ſtehen. Die Größenverhältniſſe zwiſchen den drei Achſen ſind vollkommen beliebige, und im Allgemeinen irrational. Man kann eine beliebige dieſer Achſen zur Hauptachſe wählen.

Fig. 76 ſtellt ein dieſem Syſteme angehöriges Oktaëder dar;

eine der ſchiefen Achſen iſt zur Hauptachſe c gewählt. Die Flächen ſind ungleichſeitige Dreiecke, aber von zweierlei Art. Die Kanten gehören vier verſchiedenen Arten an: 4 Endkanten, welche die Achſen a und c mit einander verbinden; wegen der Schiefe der Neigung dieſer Achſen ſind von dieſen nur die gegenüberliegenden Kanten unter ſich gleich; 4 Endkanten, wodurch die Achſen b und c verbunden werden; dieſe Kanten ſind alle unter ſich gleich, weil die Achſen b und c ſenkrecht auf einander ſtehen; endlich noch 4 Seitenkanten, welche die ſenkrechten Achſen a und b mit einander verbinden und alſo unter ſich gleich ſind.

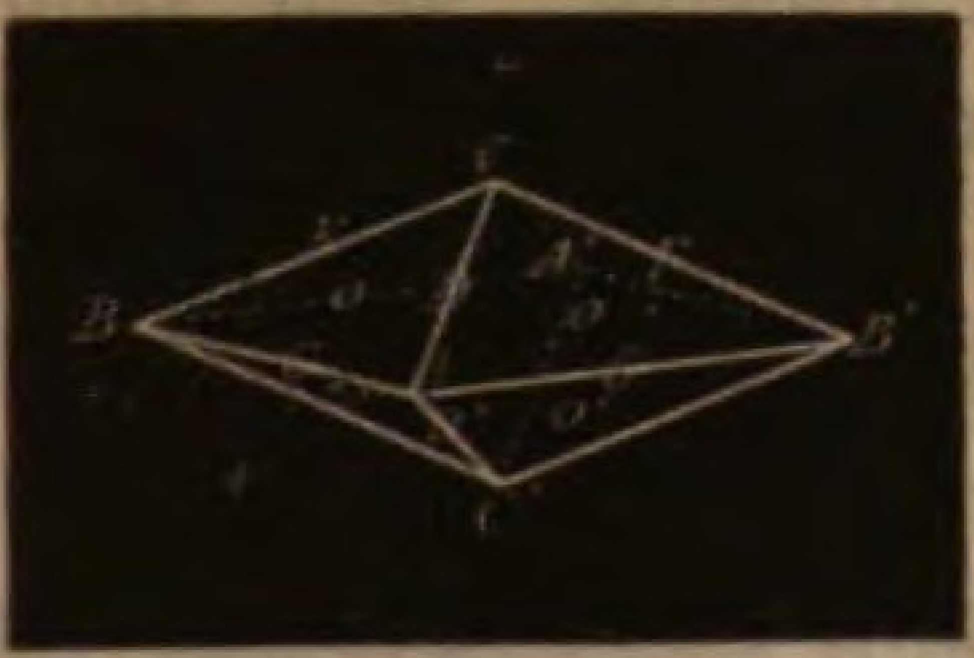


Fig. 76.

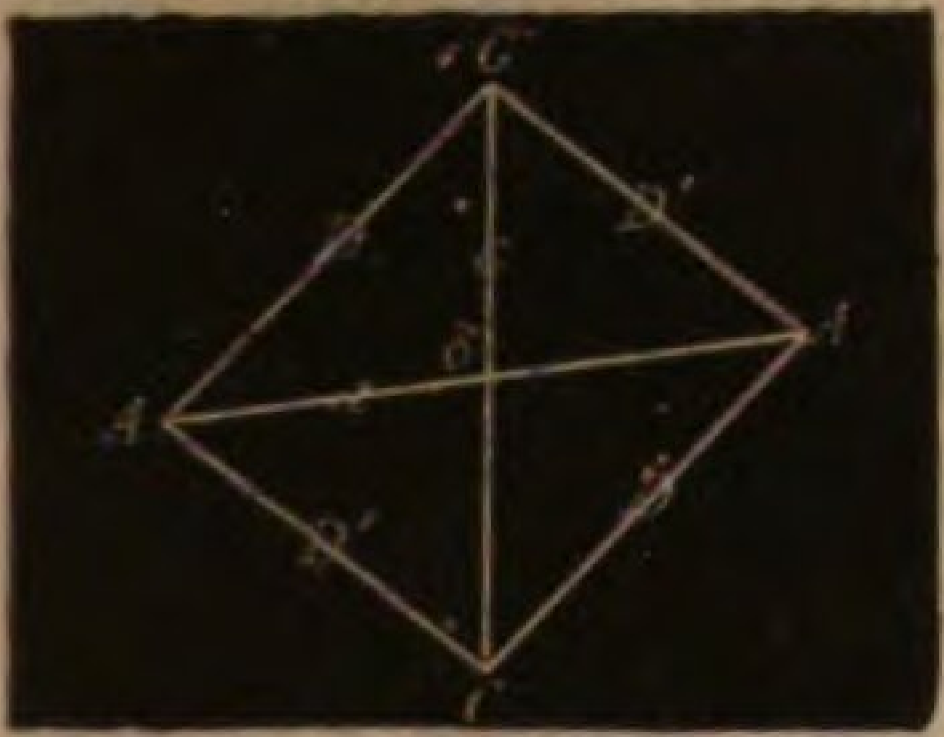


Fig. 77.

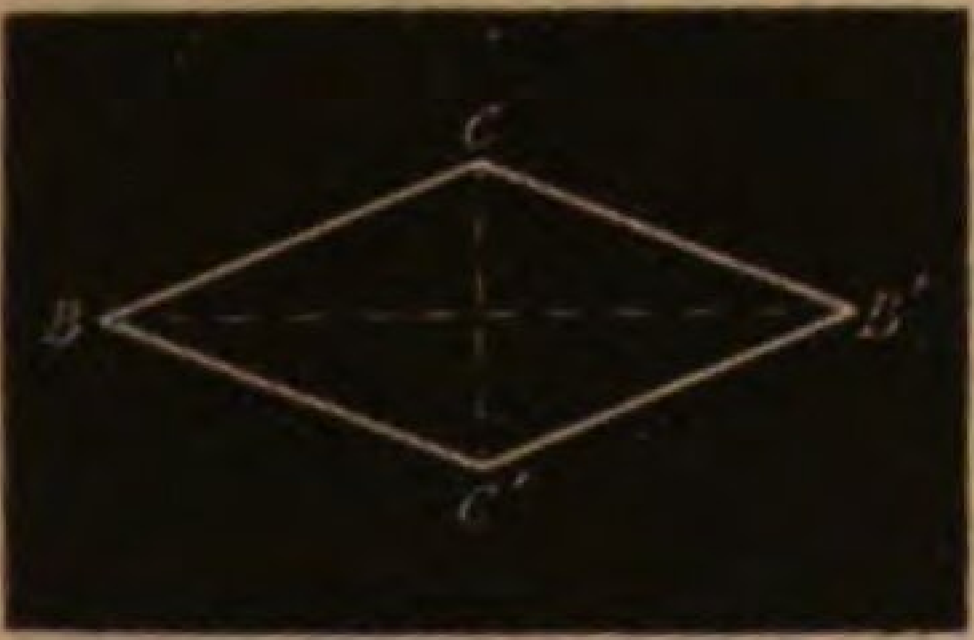


Fig. 78.

Der durch die Kanten D′D′ geführte Durchſchnitt liefert ein Rhomboid (Fig. 77), welches die beiden ſchiefen Achſen enthält; man nennt ihn den *Hauptdurchſchnitt*.

Der durch die Seitenkanten geführte Schnitt giebt die Baſis des Oktaëders, welche ein Rhombus iſt (Fig. 78). Wenn man dies Oktaëder ſo ſtellt, daß die Hauptachſe vertikal ſteht, ſo kommt die rhombiſche Baſis deſſelben in eine geneigte Lage, weshalb man dies Oktaëder des fünften Syſtems das *klinorhombiſche Oktaëder* nennt.

Um das Oktaëder vollſtändig zu beſtimmen, reicht es nicht aus, die Längen der drei Achſen anzugeben, ſondern man muß auch den Winkel δ angeben, welchen die beiden ſchiefen Achſen a und c mit einander machen.

Da das Oktaëder des fünften Syſtems nicht lauter gleichartige Flächen hat, ſo iſt es eigentlich keine *einfache Form*. Es läßt ſich betrachten als eine Kombination zweier ſchiefer Prismen, wovon das erſte gebildet wird durch die beiden vorderen oberen Flächen, CBA und CB′A, und die beiden hinteren unteren Flächen, C′A′B′ und C′A′B, des Oktaëders (Fig. 76); das zweite

ſchiefe Prisma wird dann gebildet durch die beiden vorderen unteren Flächen, C′BA und C′B′A, und die beiden oberen hinteren Flächen, CA′B und CA′B′, deſſelben Oktaëders. Man kann dieſe beiden Prismen von einander ſo unterſcheiden, daß man das erſte: das vordere ſchiefe Prisma des Oktaëders und das zweite: das hintere ſchiefe Prisma des Oktaëders, nennt. Dieſe Unterſcheidung wird nothwendig, weil es oft vorkommt, daß in den zuſammengeſetzten Formen dieſes Syſtems die Oktaëder nicht vollſtändig auftreten, ſondern nur eins von ihren ſchiefen Prismen, oder daß doch eins von ihnen bedeutend über das andere vorherrſcht.

Da die Werthe für die Achſen a, b, c unendlich verſchieden ſein können, wie auch der Winkel δ zwiſchen den beiden ſchiefen Achſen, ſo iſt es klar, daß das fünfte Syſtem eine unbegrenzte Anzahl verſchiedener Oktaëder enthalten wird. Wenn indeſſen eine und dieſelbe Subſtanz in ihren Kryſtallformen mehrere Oktaëder des fünften Syſtems darbietet, ſo findet man, daß in allen dieſen Oktaëdern der Winkel δ derſelbe iſt, und daß die Längen der Achſen a, b, c, von einem dieſer Oktaëder zu den Längen der entſprechenden Achſen der andern, ſtets commenſurable und ſelbſt ſehr einfache Verhältniſſe zeigen; ſo daß, wenn man eins dieſer Oktaëder, als Grundform, zur Vergleichung wählt, und wenn man ihm die Bezeichnung (a : b : c) giebt, alle Oktaëder derſelben Subſtanz begriffen werden können in der allgemeinen Formel:

$$(ma : nb : pc),$$

worin m, n und p rationale und commenſurable Zahlen bezeichnen, die im Allgemeinen ſehr einfach ſind, wie: 2, 3, 4.... oder $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$....

Die am häufigſten vorkommenden Flächen ſind in dieſem Syſteme die Grenzformen, welche man erhält, wenn man nach einander $m = \infty$, $n = \infty$, $p = \infty$, oder $m = 0, n = 0$, $p = o$ in die allgemeine obige Formel einſetzt.

Macht man $p = \infty$, ſo erhält man vertikale Prismen, parallel der Hauptachſe c, deren allgemeine Formel iſt:

$$(a : mb : \infty c),$$

die Bezeichnung des Hauptprisma, d. h. des vom Grundoktaëder abgeleiteten, iſt;

$$(a : b : \infty c).$$

Setzt man n = ∞, ſo erhält man horizontale Prismen, parallel der zweiten Nebenachſe b, deren allgemeine Formel iſt:

$$(a : \infty b : mc),$$

für das horizontale Hauptprisma wird ſie:

$$(a : \infty b : c).$$

Setzt man endlich (m = ∞), ſo erhält man ſchiefe Prismen, parallel der erſten Nebenachſe a, deren allgemeine Formel iſt:

$$(\infty a : b : mc);$$

das ſchiefe Hauptprisma hat die Formel:

$$(\infty a : b : c).$$

p = 0 geſetzt, giebt eine Endfläche, parallel den Achſen a und b, welcher man die Bezeichnung: (ma : nb : 0c) geben könnte, die aber gewöhnlich bezeichnet wird: (∞a : ∞b : c), weil man ſich denkt, dieſe Fläche bilde die Grenze der Oktaëder: (ma : nb : c), welche die Hauptachſe c haben, deren Nebenachſen a und b aber bis ins Unendliche gewachſen ſind.

n = 0 geſetzt, giebt eine Endfläche, parallel den Achſen a und c, deren Bezeichnung ſein würde: (ma : 0b : pc), die aber gewöhnlich bezeichnet wird: (∞a : b : ∞c): man betrachtet dann dieſe Fläche als die Grenze der Oktaëder (ma : b : pc), welche die Nebenachſe b haben, deren Nebenachſen ma und pc aber unendlich geworden ſind.

m = 0 geſetzt, giebt eine Endfläche, parallel den Achſen b und c, welche alſo die Formel: (oa : nb : pc) haben ſollte, gewöhnlich aber: (∞a : b : ∞c) geſchrieben wird, weil man ſie anſieht, als abſtammend von den Oktaëdern (a : nb : pc), welche die Nebenachſe a haben, deren Achſen nb und pc aber bis zum Unendlichen gewachſen ſind.

§. 34. Die einfachſten unter den zuſammengeſetzten Formen in dieſem Syſteme ſind die folgenden:

Fig. 79: eine Kombination des vollſtändigen Grundoktaëders o, o′, (a : b : c), mit dem vertikalen Hauptprisma g, (a : b : ∞c).

Fig. 80: eine Kombination des vollſtändigen Grundoktaëders o, o′, (a : b : c), mit dem vertikalen Hauptprisma g, (a : b : ∞c) und mit den Endflächen b, (∞a : b : ∞c), parallel den Achſen a und c.

Fig. 79.

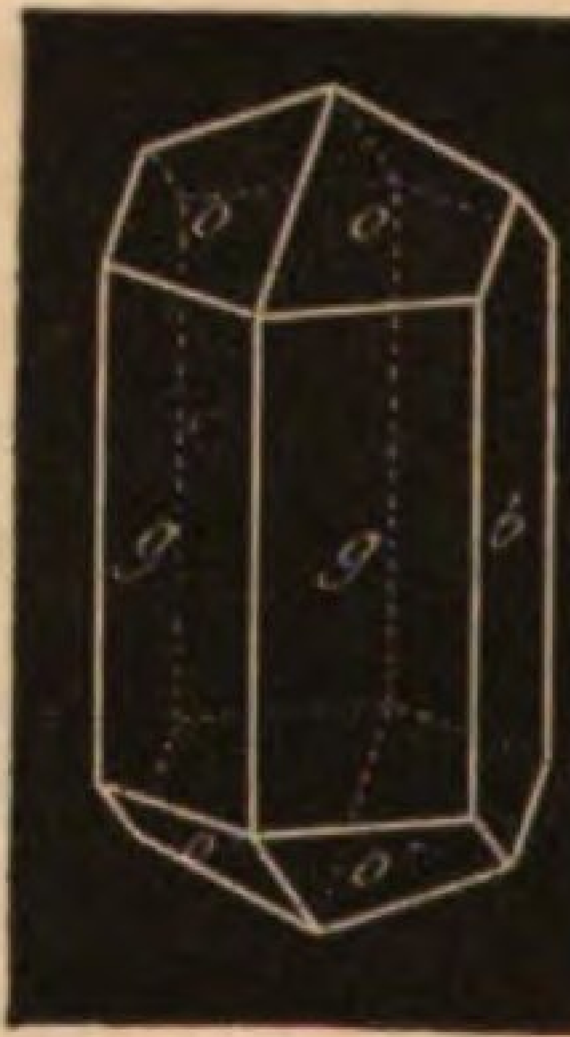


Fig 80

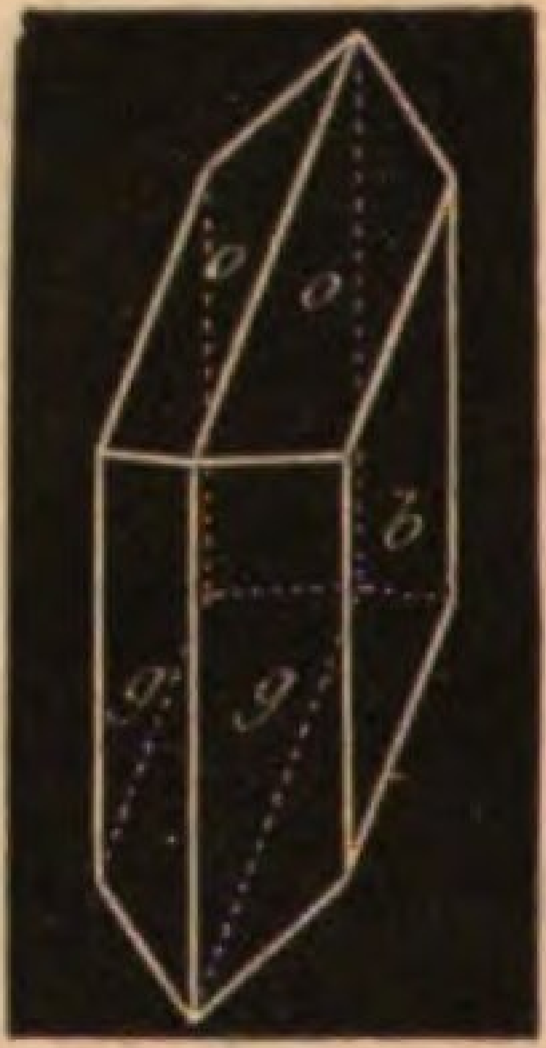


Fig. 81.

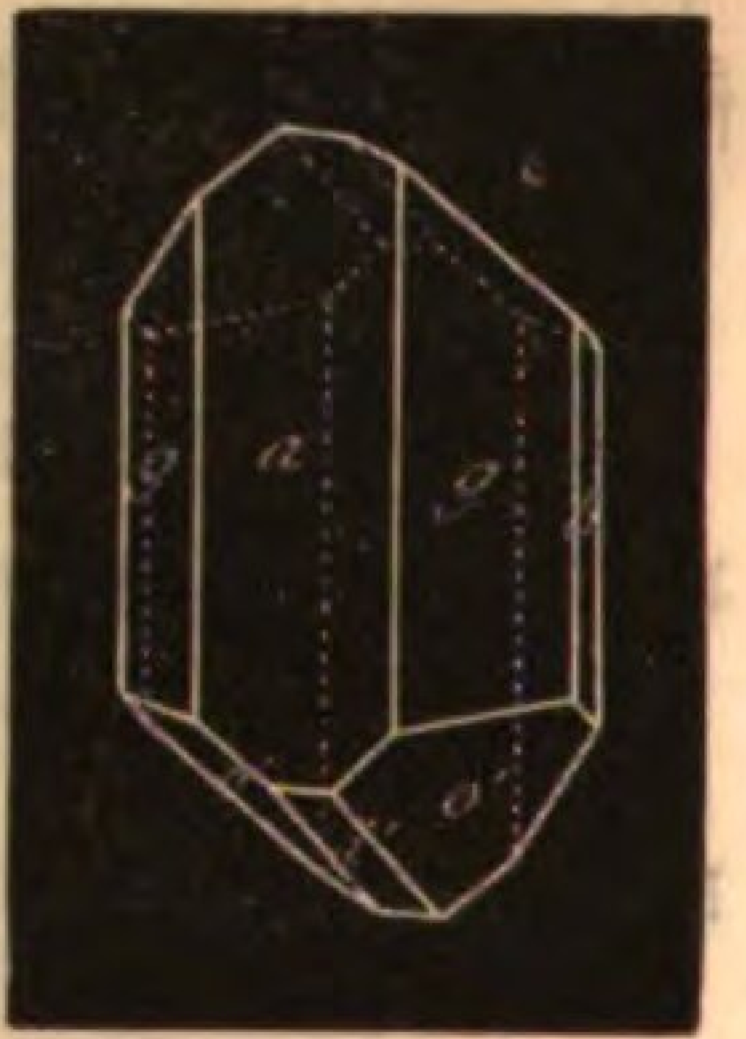


Fig. 82.

Fig. 81 zeigt eine Kombination des ſchiefen vorderen Prisma o vom Grundoktaëder (a : b : c), mit ſeinem vertikalen Prisma g, (a : b : ∞c) und mit der Endfläche b, (∞a : b : ∞c).

Fig. 82 zeigt folgende Flächen in Kombination: Das ſchiefe hintere Prisma o′ des Grundoktaëders (a : b : c), ſein vertikales Hauptprisma g, (a : b : ∞c), und die drei Syſteme von den, den Achſen parallelen Endflächen, nämlich: die Endfläche b parallel den Achſen a und c, welche die Formel (∞a : b : ∞c) hat; die Endfläche a, parallel den Achſen b und c, welche die Bezeichnung (a : ∞b : ∞c) hat; endlich noch eine ſchiefe Fläche d.

6. Sechstes Kryſtallſyſtem.

§. 35 Die Formen des ſechsten Kryſtallſyſtems haben drei ungleiche und ſchiefe Achſen, welche beliebige Größenverhältniſſe untereinander zeigen; die Wahl der Hauptachſe iſt völlig gleichgültig. Weil alle Achſen ungleich und ſchief ſind, ſo zeigen die

Formen dieſes Syſtems keine ſymmetriſchen Flächen, und nur die parallelen Flächen ſind gleich.

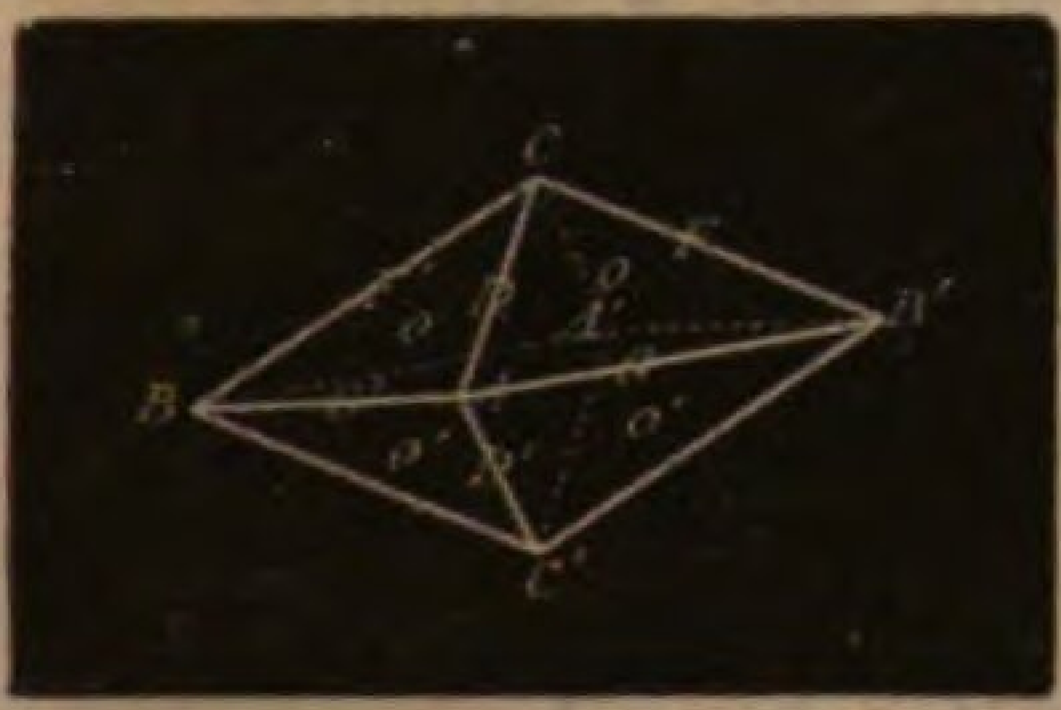


Fig. 83.

Fig. 83 zeigt ein dieſem Syſteme zugehöriges Oktaëder; die parallelen Flächen ſind gleichartig, ſo daß die Flächen von vier Arten ſind.

Die Kanten ſind von 6 Arten: die vordere Endkante D iſt verſchieden von der hinteren Endkante D′; die rechte Endkante F iſt verſchieden von der linken Endkante F′; die rechte Seitenkante G iſt verſchieden von der linken Seitenkante G′.

Die Ecken ſind von dreierlei Art; ſie werden von ungleichen Kanten gebildet.

Durchſchnitte durch die Endkanten, wie durch die Seitenkanten geben Rhomboide; wegen der rhomboidalen Baſis des Oktaëders, welche, wenn wir die Hauptachſe vertikal ſtellen, in eine geneigte Lage kommt, heißt es: das *klinorhomboidiſche Oktaëder*.

Wenn eine und dieſelbe Subſtanz mehrere ſolcher Oktaëder darbietet, ſo wählt man eins davon zur Grundform; dies bekommt dann die Formel (a : b : c); um es aber vollſtändig zu beſtimmen, müſſen auch die Werthe der Winkel α, β, γ, welche die ſchiefen Achſen unter einander bilden, gegeben werden.

Beſtimmt man nun die Achſen von anderen Oktaëdern derſelben Subſtanz, ſo wird man erkennen, daß dieſe Achſen ſtets mit einander *dieſelben Winkel* α, β, γ bilden und daß ihre abſoluten Längen *ſehr einfache* Zahlenverhältniſſe zeigen zu den entſprechenden Achſen des Grundoktaëders; ſo daß alle dieſe Oktaëder dargeſtellt werden können durch die Formel:

$$(ma : nb : pc);$$

worin m, n und p rationale und im Allgemeinen ſehr einfache Zahlen ausdrücken.

Da nun die Oktaëder dieſes Syſtems vier verſchiedene Paare von parallelen Flächen darbieten, ſo können ſie in die Kombinationen eingehen, entweder nur mit jedem einzelnen Paare oder

mit mehreren Paaren zugleich. Es wird alſo nützlich ſein, ein jedes dieſer Paare durch eine beſondere Bezeichnung zu bezeichnen. Man kann dies leicht erreichen, wenn man die Buchſtaben a, b und c für die halben Achſen beibehält, auf welchen man in der analytiſchen Geometrie gewöhnlich die poſitiven Coordinaten zählt, und wenn man dagegen mit a′, b′ und c′ die Achſentheile bezeichnet, die im Sinne der negativen Coordinaten gerichtet ſind. So ergiebt ſich als Bezeichnung für

die Fläche A B′C und ihre Parallele: (a : b : c)
die Fläche A B C und ihre Parallele: (a : b′ : c)
die Fläche A′B C und ihre Parallele: (a′ : b′ : c)
die Fläche A′B′C und ihre Parallele: (a′ : b : c)

Die Grenzformen dieſes Syſtems erhält man, wenn man nach einander, in obiger Formel ſetzt:

$$p = \infty,\ n = \infty,\ m = \infty,$$
$$p = 0,\ n = 0,\ m = 0.$$

Drei Syſteme von Prismen gehen hieraus hervor:

$p = \infty$ giebt vertikale Prismen, deren Flächen parallel der Hauptachſe c liegen.

$n = \infty$: Geneigte Prismen, deren Flächen parallel der Achſe b liegen.

$m = \infty$: Geneigte Prismen, deren Flächen parallel der Achſe a liegen.

Setzt man aber p, n, m nach einander gleich Null, ſo erhält man drei Arten von Endflächen, von denen eine jede einzelne parallel einem der der drei Syſteme von je zwei ſchiefen Achſen iſt.

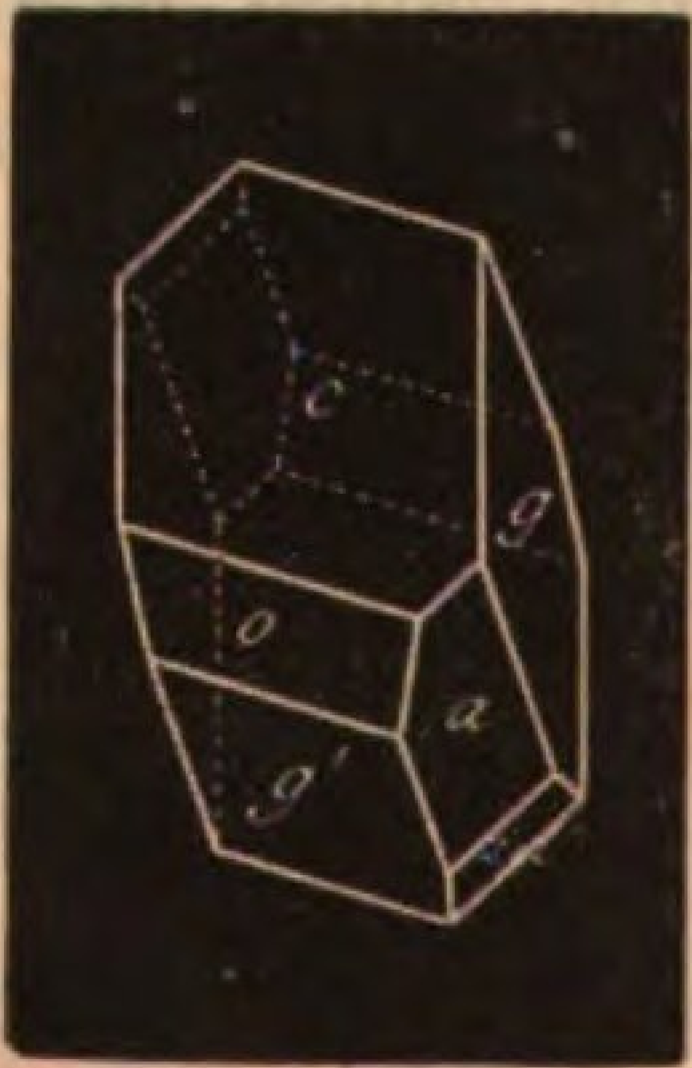


Fig. 84.

Die Kryſtalle, welche dieſem Syſteme angehören, ſind oft ſehr verwickelt und ſchwierig vollſtändig zu beſtimmen, weil die Oktaëder und die Prismen an ihnen meiſtens nur mit einem einzigen ihrer Flächenpaare auftreten.

Fig. 84 ſtellt eine dieſer Kombinationen dar; man findet darin:

1. Die linke Fläche des Grundoktaëders o.
2. Die ſchiefe Endfläche 2d′.
3. Die linke und rechte Fläche des vertikalen Prisma g und g′ des Grundoktaëders.
4. Die Endfläche a, parallel den Achſen b und c.
5. Die Endfläche c, parallel den Achſen a und b.

Das ſechste Kryſtallſyſtem enthält viel weniger kryſtalliſirte Subſtanzen, als die vorhergehenden fünf Syſteme. Die Formen dieſes Syſtems laſſen ſich gewöhnlich leicht durch ihren Mangel an Symmetrie, als ihm angehörig, erkennen. Die genaue Beſtimmung ihrer Flächen bietet indeſſen oft große Schwierigkeiten dar.

Beſtimmung eines Kryſtalls.

§ 36. Es bleibt uns nun noch übrig, die Methoden zu entwickeln, durch welche man zur genauen Beſtimmung der Form eines gegebenen Kryſtalls gelangt. Eine aufmerkſame Betrachtung des Kryſtalls und der Symmetrie in ſeinen Abänderungen genügt gewöhnlich, um das Kryſtallſyſtem zu erkennen, welchem er angehört. Dieſe oberflächliche Beſtimmung iſt ganz genügend, wenn der Kryſtall dem regulären Syſteme angehört; man hat dann nur noch die einfachen Formen anzugeben, welche zu ſeiner Bildung zuſammengetreten ſind. Aber nicht ebenſo verhält es ſich bei den andern Syſtemen; hier genügt es nicht, die Namen der einfachen Formen anzugeben, woraus der Kryſtall zuſammengeſetzt iſt, ſondern man muß auch genau die Werthe der Winkel angeben, welche die Achſen unter ſich bilden, wenn dieſe nicht rechtwinklig auf einander ſtehen, ſo wie auch die Größenverhältniſſe dieſer Achſen, für jede der, den Kryſtall zuſammenſetzenden, einfachen Formen.

Die Winkel und die Größenverhältniſſe unter den Achſen können aber am Kryſtalle nicht unmittelbar gemeſſen werden. Das einzige Element, welches ſich einer direkten Meſſung darbietet, iſt die Neigung verſchiedener Flächen gegen einander. Es iſt aber

klar, daß die Winkel der Achſen, ſo wie deren Größenverhältniſſe in unmittelbarer geometriſcher Beziehung zu den verſchiedenen Neigungen der Flächen ſtehn, und daß, wenn dieſe letzteren bekannt ſind, die Beſtimmung der Winkel und der Größenverhältniſſe unter den Achſen ein einfaches Problem der Geometrie wird.

Die Grenzen dieſes Kapitels erlauben uns nicht, hier die Rechnung auseinander zu ſetzen, welche man anwendet, um zu obigem Reſultate zu gelangen. Dieſe Rechnung iſt ſehr einfach für die rechtwinkligen Syſteme, fur die ſchiefwinkligen wird ſie aber ſehr complicirt. Wir verweiſen den Leſer, der hierüber ſich näher unterrichten will, an Dufrénoy's Traité de minéralogie, wo ſich eine große Anzahl von Zahlenbeiſpielen für Beſtimmung von Kryſtallen findet, oder an Miller's Crystallography, wo ſich die allgemeinen Formeln finden, welche man für dieſe Berechnungen anwendet, Formeln, welche ſich auszeichnen durch ihre große Symmetrie, und die ſich allen beſonderen Fällen, die ſich darbieten können, leicht anpaſſen.

Um eine genaue Beſtimmung eines Kryſtalls zu erhalten, iſt es durchaus nicht immer nöthig, alle ſeine Kanten zu meſſen. Oft genügt es, wenn man nur eine ſehr kleine Zahl von ſolchen Winkeln der Kanten hat, z. B. wenn der Kryſtall einem der einfachſten Kryſtallſyſteme angehört. Es iſt aber immer gut, für alle Fälle, ſo viel Winkel zu meſſen, als nur möglich iſt. Wenn mehrere dieſer Winkel nicht nothwendig ſind zur Beſtimmung der Elemente eines Kryſtalls, ſo kann man ſich ihrer bedienen, um dieſe Elemente zu controlliren und nöthigenfalls zu verbeſſern, indem ja alle Winkel eines Kryſtalls nothwendig mit den Längen der Achſen und mit deren Richtung in irgend welcher geometriſcher Beziehung ſtehen müſſen.

Der Chemiker, welcher einen Kryſtall genau bezeichnen will, muß ſich alſo der Mühe unterziehn, alle Kanten an demſelben mit größter Sorgfalt zu meſſen und die gefundenen Werthe einzutragen. Mittelſt dieſer gegebenen Werthe laſſen ſich ſpäter ſtets leicht die Elemente des Kryſtalls, nämlich die Neigungen und die Längenverhältniſſe der Achſen unter einander, berechnen.

Die wichtigſte Operation, um die Natur eines Kryſtalls zu

beſtimmen, iſt alſo die Meſſung der Neigung der Kanten gegen einander. Die hiezu angewandten Inſtrumente nennt man: Goniometer; ſie ſind von zweierlei Art: Anlegegoniometer und Reflexionsgoniometer.

Das Anlegegoniometer (Fig. 85) beſteht aus einem getheilten Halbkreiſe, mit welchem zwei metallene Alhidaden verbunden ſind; die eine Alhidade a b iſt befeſtigt am Nullpunkte der Theilung, die andere d f iſt verſchiebbar, und dient um auf dem Rande des Halbkreiſes den Winkel des Kryſtalls anzugeben.

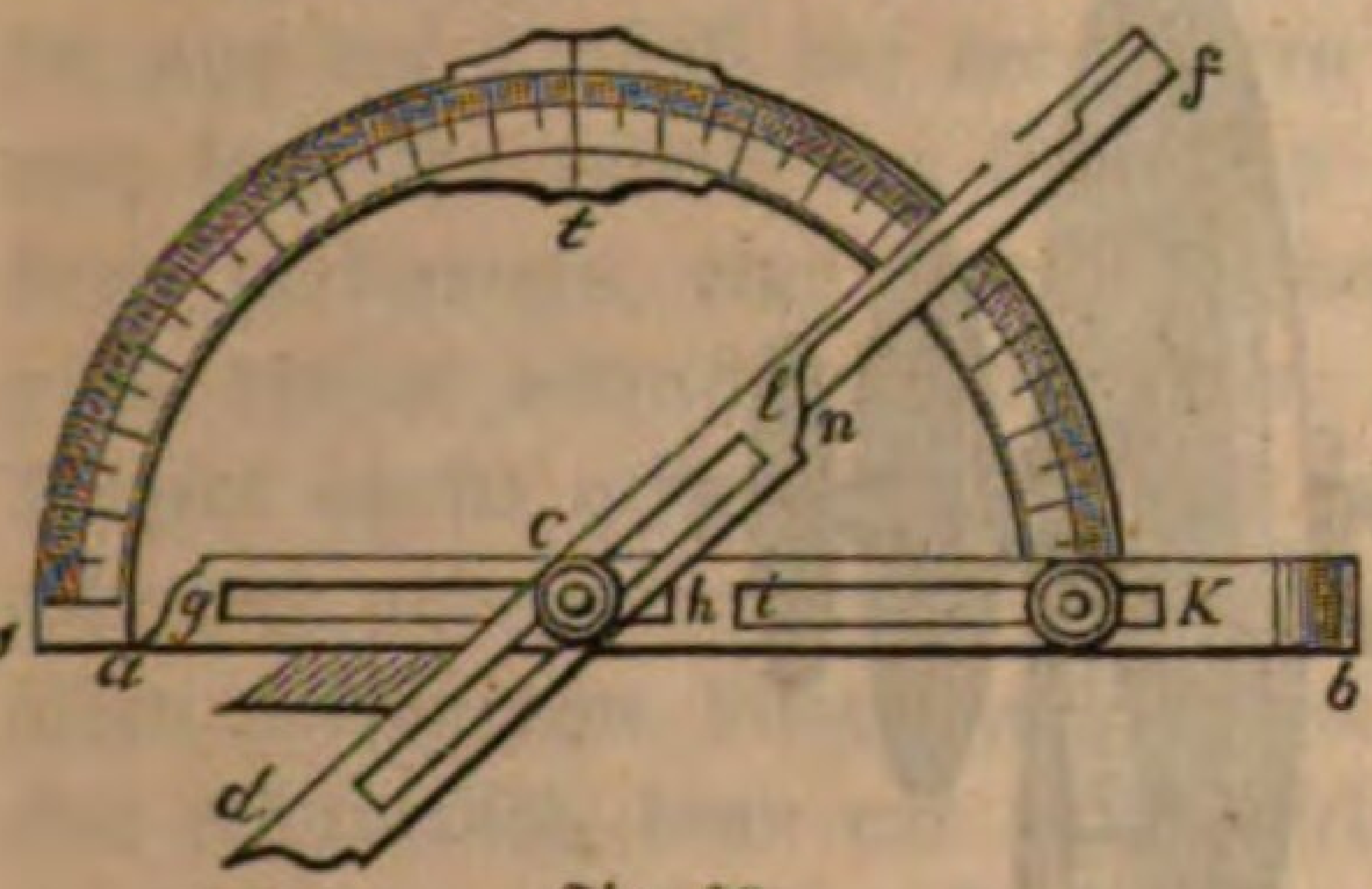


Fig. 85.

Um einen Winkel, den zwei Flächen mit einander bilden, zu meſſen, legt man eine der Flächen auf die feſte Alhidade a b ſo auf, daß die Kante ſenkrecht auf der Ebene des Halbkreiſes ſteht; man bewegt nun die bewegliche Alhidade d f, bis ihre Verlängerung ſich auf die zweite Fläche des Winkels anlegt; es iſt klar, daß der zwiſchen den beiden Alhidaden eingeſchloſſene Winkel, welcher unmittelbar auf dem Rande des getheilten Halbkreiſes gegeben wird, den geſuchten Winkel mißt. Die beiden Alhidaden a b und d f ſind verſchiebbar in den Rillen i k, g h und l m, wodurch es möglich wird, die Arme c a und c d beliebig zu verlängern und zu verkürzen. Dieſe Einrichtung iſt nothwendig, weil man oft ſehr kleine Kryſtalle zu meſſen hat, die man nicht zwiſchen die beiden Alhidaden bringen könnte, wenn die äußern Arme nicht ſehr verkürzt wären.

Mit dieſem Goniometer kann man nur annäherungsweiſe die Werthe für die geſuchten Winkel finden. Seine Anwendung iſt iſt bei ſehr vielen künſtlich dargeſtellten Kryſtallen mit großen Schwierigkeiten verbunden, weil dieſe gewöhnlich nur geringe Härte zeigen, ſo daß ſie durch den geringſten Druck abgerieben werden, oder ihre Form verlieren.

Viel ſchärfere Reſultate liefert das Reflexionsgoniometer; leider läßt es ſich ſich aber nur bei ſolchen Kryſtallen anwenden, die

einen gewiſſen Glanz zeigen. Man hat eine große Anzahl derartiger Goniometer conſtruirt; wir wollen hier das am allgemeinſten angewandte, unter dem Namen des Wollaſton'ſchen Goniometer bekannte, beſchreiben.

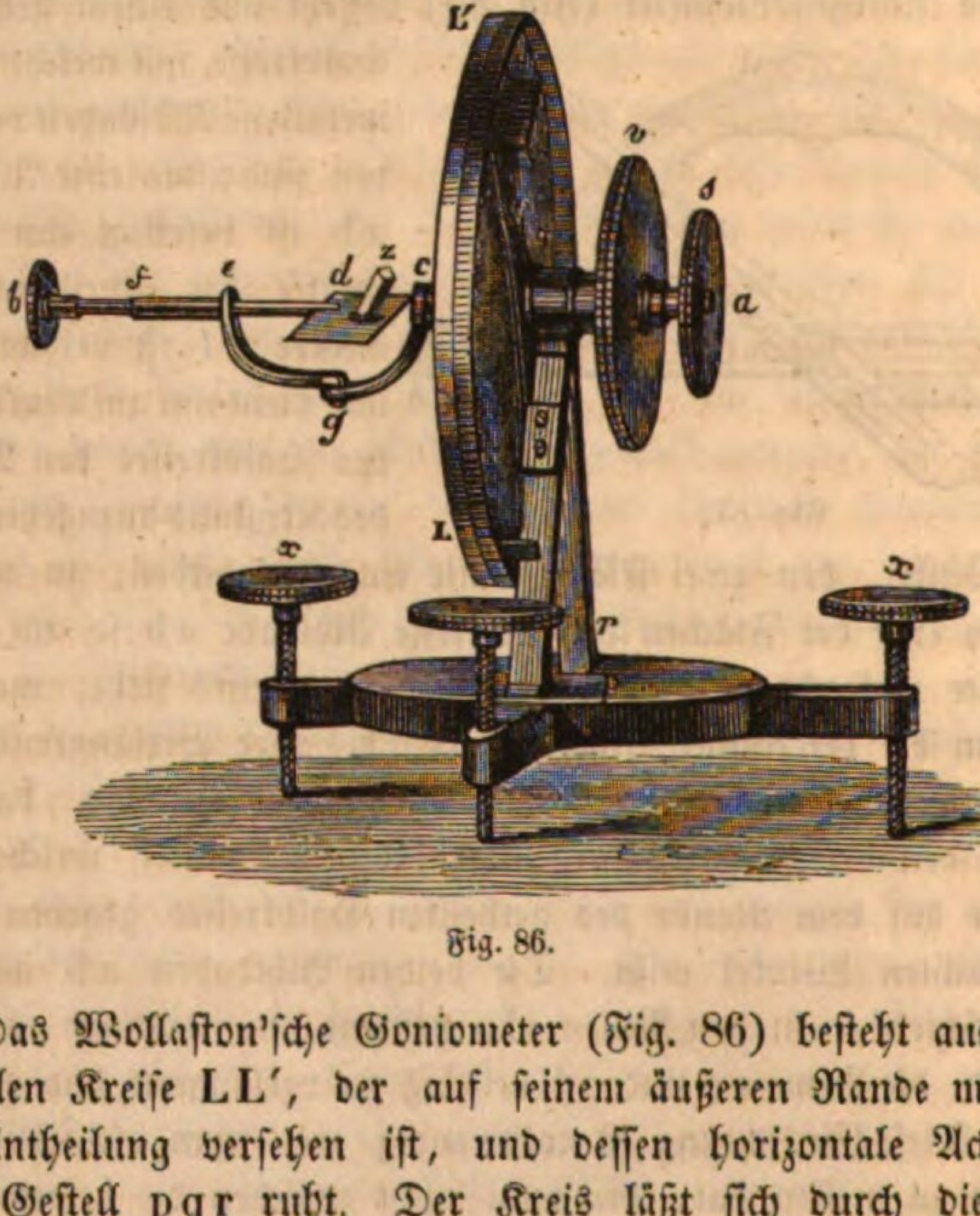


Fig. 86.

Das Wollaſton'ſche Goniometer (Fig. 86) beſteht aus einem vertikalen Kreiſe LL′, der auf ſeinem äußeren Rande mit einer Gradeintheilung verſehen iſt, und deſſen horizontale Achſe auf einem Geſtell pqr ruht. Der Kreis läßt ſich durch die Stellſcheibe v drehen. Ein auf dem Fuße pq, am Ende eines unverrückbar befeſtigten Armes, angebrachter Nonius uw läßt den Winkel erkennen, um welchen der Kreis gedreht iſt.

Die den Kreis tragende Achſe iſt hohl; durch ſie hindurch geht die innere Achſe ac, welche mittelſt der Scheibe s gedreht wird. Am Ende c der Achſe ac befindet ſich ein gegliedertes Stück cgeb, welches der Träger des Kryſtalls z iſt. Dieſes Stück iſt mehrerer Bewegungen fähig, wodurch die Stellung des Kryſtalls ſehr erleichtert wird; es beſteht aus einem Halbkreiſe cgc, der in g gegliedert iſt, und an ſeinem Ende einen hohlen Cylinder

ef trägt, welcher der Länge nach ſo geſpalten iſt, daß er federt. Durch dieſen Cylinder ef geht ein Stäbchen bd, welches man durch den Knopf b drehen kann. Das Stäbchen bd iſt in d geſpalten; in dieſe Spalte bringt man ein kleines Blättchen Meſſing, worauf der Kryſtall mit etwas Wachs befeſtigt wird. So befindet ſich nun der Kryſtall auf der inneren beweglichen Achſe ac, und man kann ihn mittelſt der Scheibe s drehen, ohne den getheilten Kreis zu bewegen, oder man kann auch Kreis und Kryſtall gleichzeitig drehen mittelſt der Scheibe v. Die beweglichen Theile des Trägers cgeba geſtatten, ohne daß der Kryſtall berührt wird, Annäherung und Entfernung deſſelben vom Kreiſe, ſo wie auch demſelben verſchiedene Neigungen zu geben. Dieſe Beweglichkeit iſt aber erforderlich, denn wir werden ſehen, daß es für die Meſſung eines Kantenwinkels des Kryſtalls weſentlich iſt, die Kante des Winkels in eine der Drehungsachſe des Kreiſes genau parallele Lage bringen zu können.

Man ſtellt nun das Inſtrument auf einen Tiſch, einem Gebäude gegenüber, welches mehrere ſcharf hervortretende horizontale Linien darbietet; zwei von dieſen horizontalen Linien wählt man zu Viſirlinien. Die obere Kante des Daches, welche ſich auf dem Himmel, als Hintergrund, gut abhebt, eignet ſich vollkommen zur oberen Viſirlinie. Zur unteren Viſirlinie wählt man eine horizontale Leiſte eines Fenſters im Erdgeſchoß.

Zuerſt ſtellt man den Kreis völlig vertikal, was mittelſt einer Libelle und der Stellſchrauben x, x, x, die den Fuß des Inſtruments tragen, leicht zu erlangen iſt. Zugleich ſtellt man den Kreis aber auch ſenkrecht auf die Ebene des Hauſes und alſo auch auf die beiden horizontalen Linien, welche als Viſirlinien dienen. Man hat nun noch den Kryſtall auf ſeinen Träger mit etwas Wachs zu befeſtigen, und zwar gleich ſo, daß die zu meſſende Kante möglichſt ſenkrecht auf die Ebene des Kreiſes zu ſtehen kommt. Um letzterer Forderung ſtreng zu genügen, bringt man das Auge dem Kryſtalle ſehr nahe in eine ſolche Stellung, daß es die untere Viſirlinie in der Richtung des Kryſtalls ſieht. Man dreht nun die innere Achſe ac bis das Auge, indem es ſeine Stellung unveränderlich beibehält, die obere Viſirlinie auf einer Fläche des

Kryſtalls ſieht. Die Lage dieſer geſpiegelten Linie muß der direkt geſehenen unteren Viſirlinie genau parallel ſein. Wenn dieſe Bedingung nicht erfüllt iſt, ſo ändert man die Stellung des Kryſtalls zweckmäßig ab, was leicht geſchehen kann mittelſt der kleinen Bewegungen, welche die verſchiedenen Stücke des Trägers machen können. Eine der Flächen des Winkels ſteht dann alſo ſenkrecht auf der Ebene des Kreiſes. Die Kante des Winkels muß ſelbſt ſenkrecht auf dem Kreiſe ſtehen, wenn die zweite Fläche des Winkels derſelben Bedingung entſpricht, wie die erſte. Man verſichert ſich davon, indem man mit der zweiten Fläche verfährt, wie mit der erſten, wobei das Auge ſtets ſeine gleiche Stellung unverändert beibehält. Einiges Probiren iſt nöthig, um dieſe beiden vereinten Bedingungen erfüllt zu ſehen; mit einiger Geſchicklichkeit gelangt man aber bald dazu.

Wenn nun der Kryſtall gehörig geſtellt iſt, ſo ſchreitet man zur Meſſung des Winkels. Zu dieſem Zwecke ſtellt man, durch Drehung der Scheibe v, den Kreis auf den Nullpunkt des Nonius ein; man bringt nun den Kryſtall in die Stellung, wo das Auge das, von einer Fläche des Kryſtalls wiedergegebene, Spiegelbild der einen Viſirlinie, auf die direkt geſehene zweite Viſirlinie fallend, ſieht. Man dreht zu dieſem Zweck die Stellſcheibe s, wodurch die Stellung des Kreiſes nicht verändert wird. Darauf dreht man mittelſt der Stellſcheibe v den Kreis (wobei natürlich auch der inneren Achſe a c und mit dieſer dem Kryſtalle dieſelbe Bewegung mitgetheilt wird), bis das Auge, welches genau in derſelben Stellung bleiben muß, die obere Linie, in der zweiten Kryſtallfläche geſpiegelt, mit der unteren Viſirlinie zuſammenfallend ſieht. Der Winkel, um den der Kreis gedreht iſt, den man mit Hülfe des Nonius u w mißt, iſt der, welcher den Winkel des Kryſtalls zu 180 ° ergänzt.

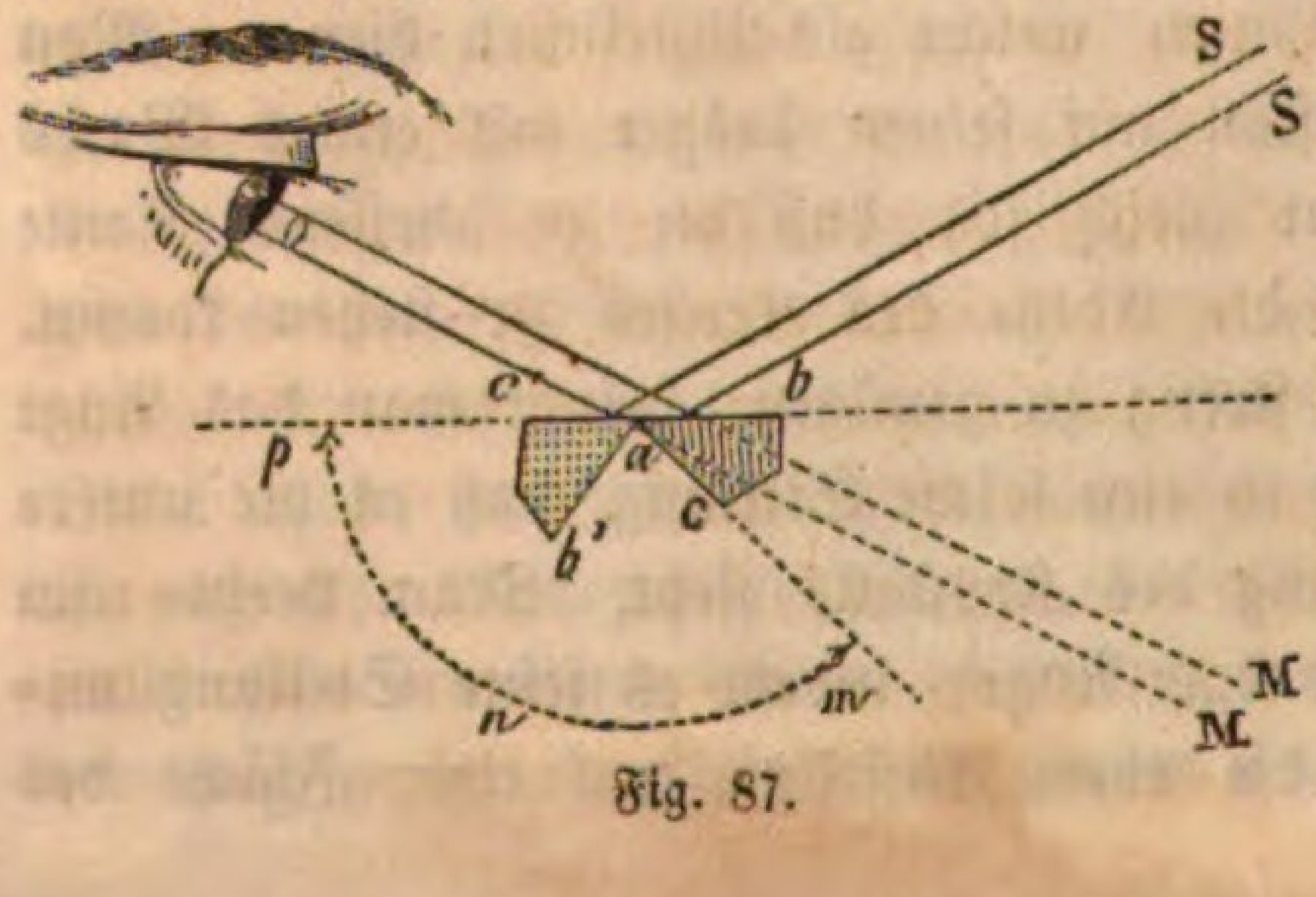


Fig. 87.

Nehmen wir nemlich an, es ſei bac (Fig. 87)

die Lage unſeres Kantenwinkels, wenn das Auge O des Beobachters die von der Fläche a b des Kryſtalls geſpiegelte obere Linie S mit der direkt geſehenen unteren Linie M zuſammenfallend ſieht, ſo iſt es klar, daß, wenn das Auge nun von der zweiten Fläche a c des Winkels denſelben Effekt ſehen ſoll, der Kantenwinkel die Lage b′ a c′ annehmen muß, d. h., daß die Fläche a c den Bogen m n p beſchreiben muß, welcher genau die Ergänzung des geſuchten Winkels zu 180° bildet.

Das Reflexionsgoniometer geſtattet die Winkel eines Kryſtalls bis auf einige Minuten genau zu meſſen, wenn die Flächen des Kryſtalls vollkommen ſpiegelnd ſind. Nächſt der gehörigen Stellung des Kryſtalls iſt die weſentlichſte Bedingung, daß das Auge ſehr feſt in derſelben Stellung bleibt, wenn die zu Viſirlinien gewählten Gegenſtände ſich nicht in beträchtlicher Entfernung befinden. Man hat dies Inſtrument dadurch zu vervollkommnen geſucht, daß man daran ein mit einem Fadenkreuz verſehenes Fernrohr angebracht hat, welches dem Geſichtsſtrahle eine unveränderliche Richtung giebt, und alſo geſtattet das zweite Spiegelbild wegzulaſſen. Der Brennpunkt des Fernrohrs muß ſo geſtellt ſein, daß man die obere Viſirlinie ſcharf ſieht, wenn man das Fernrohr auf ſie richtet. Man kann ſich dieſer Vorrichtung jedoch nur bedienen für ſehr ſcharf ſpiegelnde Kryſtalle, deren Anzahl leider nur klein iſt. Manche Kryſtalle zeigen ſogar ein ſo unvollkommenes Spiegelungsvermögen, daß man zur oberen Viſirlinie nicht die Dachfirſte eines entfernten Hauſes nehmen darf. Man ſtellt ſich in dieſem Falle vor ein offenes Fenſter, deſſen oberer Rahmen ſich am Himmel abzeichnet und nimmt dieſen Rahmen zur oberen Viſirlinie. Zur unteren Linie kann man eine ſchwarze Linie wählen, welche auf ein Blatt Papier gezogen iſt, das auf dem, das Goniometer tragenden, Tiſche befeſtigt iſt, oder, ſtatt deſſen, einen weißen Faden, der auf dieſem geſchwärzten Tiſche ausgeſpannt iſt; es iſt in dieſem Falle nothwendig, ſich zu überzeugen, daß dieſe Viſirlinien dem Fenſterrahmen vollkommen parallel ſind.

Für manche Kryſtalle genügt aber auch dieſe Vorrichtung nicht einmal, weil ihre Flächen ſehr wenig ſpiegelnd ſind. Man kann bisweilen indeſſen noch die Winkelmeſſung an ſolchen Kry-

ſtallen ausführen, freilich mit geringerer Genauigkeit, wenn man in einem dunklen Zimmer ſo verfährt: man wählt zum oberen Viſirobjekt die Flamme einer Kerze, die in einer gewiſſen Höhe und in ziemlicher Entfernung vom Goniometer aufgeſtellt iſt, zur unteren Viſirlinie nimmt man die auf Papier gezogene ſchwarze Linie, welche man mit einer Lampe beleuchtet, die zu dem Zwecke hinter dem Beobachter aufgeſtellt iſt. In dem Augenblicke wo, während der langſamen Bewegung des Kryſtalls, das, von den Flächen des Kryſtalls reflectirte, Licht der Kerze in's Auge dringt, hat man die Empfindung eines Lichtblitzes, welche es möglich macht, die Beobachtungen auszuführen. Die Höhe der Flamme läßt ſich vermittelſt eines Schirmes begrenzen, wodurch man die Fehler verringert, welche von dem ſtets ziemlich beträchtlichen Winkel herrühren, unter dem der Beobachter die Höhe der Flamme wahrnimmt, wenn letztere nicht ſehr entfernt iſt.

Manchmal, endlich, kann man ſich des Reflexionsgoniometers noch bedienen für Kryſtalle, die das Licht nicht gehörig reflectiren, aber doch hinreichend ebene Flächen beſitzen, indem man auf dieſe Flächen ſehr dünne Glimmerblättchen klebt vermittelſt einer dazwiſchen gebrachten Flüſſigkeit, die, nach der Natur des Kryſtalls Waſſer oder Terpenthinöl ſein kann.

Wenn aber auch dies Mittel nicht ausreicht, ſo muß man zum Anlegegoniometer ſeine Zuflucht nehmen.

Von den Unvollkommenheiten an natürlichen oder künſtlichen Kryſtallen.

§. 37. Die bisher betrachteten Kryſtallformen ſind alle vollſtändig und zeigen eine vollkommene Regelmäßigkeit; aber wohl nur höchſt ſelten zeigt ſich eine gleiche Vollkommenheit an Kryſtallen, mögen ſie in der Natur oder in unſern Laboratorien gebildet ſein. Meiſtens zeigen ſich dieſe Kryſtalle nicht in ihrem ganzen Umfange ausgebildet; ihr eines Ende iſt meiſtens verwachſen und verloren in andere Kryſtallindividuen. Oft haben ſich auch gewiſſe Flächen

einer einfachen Form viel beträchtlicher entwickelt, als andere Flächen derſelben Form, und es ſcheint, als ob die letzteren ſich unter Umſtänden gebildet hätten, die ihre natürliche Ausbildung gehindert hätten.

Dieſe Ungleichheit in der Entwickelung der einzelnen Flächen von derſelben einfachen Form, verändert oft ſo ſehr das ganze Anſehen eines Kryſtalls, daß es ſchon einer beſonderen Uebung bedarf, um ſeine wirkliche Form zu erkennen, vorzüglich wenn der Kryſtall in eins der letzten Kryſtallſyſteme gehört. Aber trotz aller dieſer unregelmäßigen Flächenerweiterungen, bleiben ihre bezüglichen Richtungen gegen einander durchaus beſtändig; und wenn man ſich die Mühe giebt, die verſchiedenen Winkel des Kryſtalls zu meſſen, ſo kann man auf dem Papiere leicht die regelmäßige Figur conſtruiren, welche dem unvollkommenen Kryſtalle entſpricht. Man braucht zu dieſem Zwecke nur allen gleichartigen Flächen gleichen Abſtand vom Kryſtallmittelpunkte zu geben, wobei man aber für die verſchiedenen Kryſtallflächen dieſelben Lagen beibehält, welche die Meſſung der Winkel ergeben hat.

Wir wollen jetzt einige Beiſpiele geben von ſolchen unregelmäßig entwickelten Kryſtallen; es finden ſich deren in allen Syſtemen, ſelbſt im regulären.

Die vollkommene Form des Alauns iſt am gewöhnlichſten das reguläre Oktaëder (Fig. 88); jedoch nimmt der Alaun nur dann, wenn er in kleinen Kryſtallen mitten in einer Auflöſung anſchießt, dieſe vollkommene Form an, z. B. dann, wenn ſich ſolche kleine Kryſtalle am Ende eines ſehr feinen Fadens bilden, welcher in der Flüſſigkeit hängt. Bisweilen bildet ſich auch auf den Flächen eines großen Kryſtalls ein ſehr kleiner völlig regelmäßiger Kryſtall, der auf dem großen Kryſtalle nur mittelſt einer Kante oder einer Ecke feſtſitzt.

Fig. 88.

Diejenigen Kryſtalle aber, welche ſich an den Wänden der Gefäße entwickeln, keilen ſich ſtets in einander ein und zeigen nur einige freie Flächen, oder auch dieſe ſelbſt nur theilweiſe frei.

Nach Fig. 89 kann man ſich eine Vorſtellung bilden von ſolcher

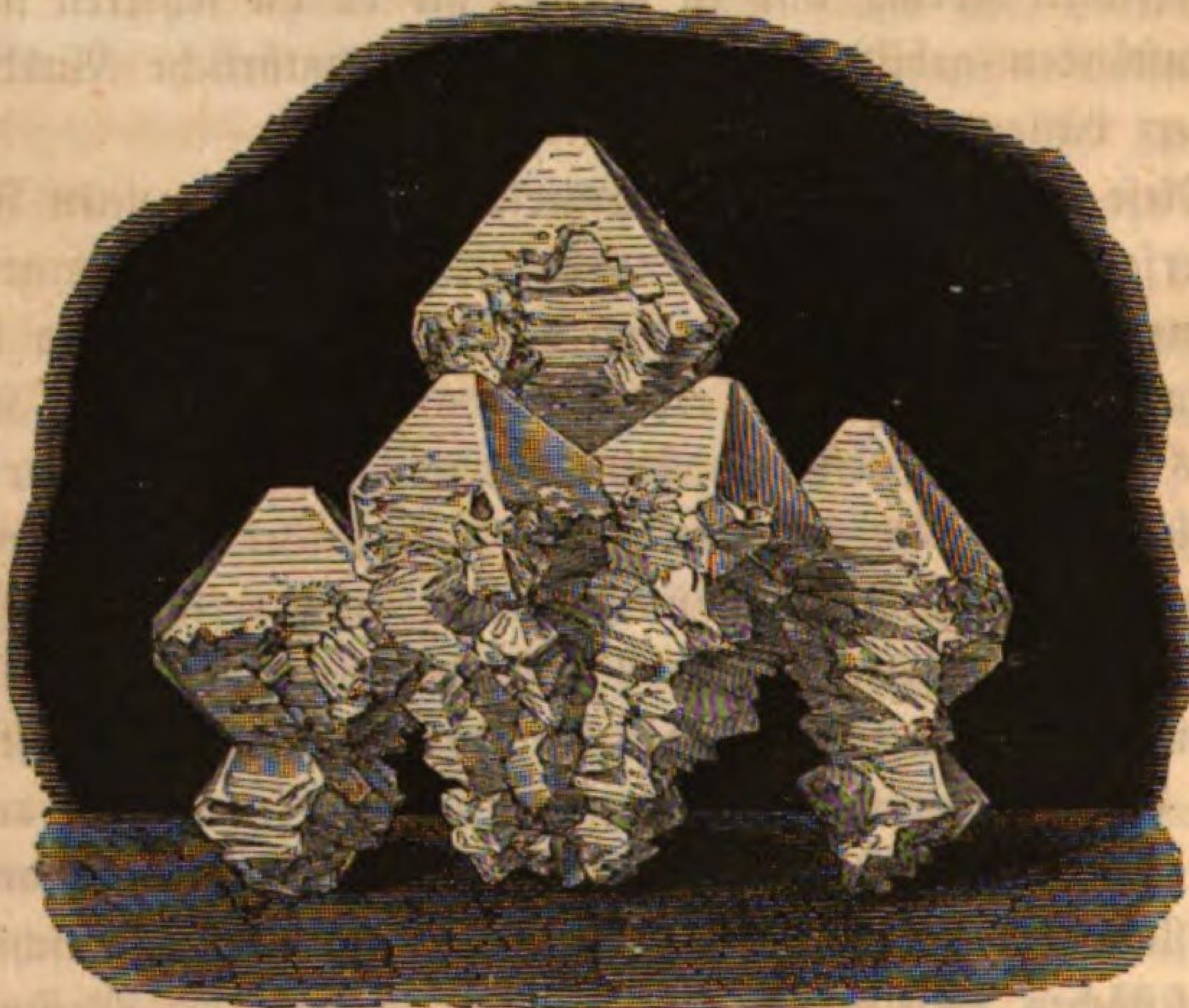


Fig. 89.

Anordnung und Anhäufung der Kryſtalle. Dieſe Figur iſt eine genaue Copie einer Alaunkryſtalliſation, welche ſich in einem der großen Fäſſer gebildet hat, worin man den techniſch angewandten Alaun kryſtalliſiren läßt.

Stellt man einen kleinen regelmäßigen Alaunkryſtall in ein Gefäß, was eine kalt geſättigte Löſung dieſes Körpers enthält, ſo wächſt der Kryſtall allmählig; aber er entwickelt ſich auf ſehr verſchiedene Weiſe je nach der Lage, die man ihm in dem Gefäße gegeben hat. Wenn der Kryſtall am Boden des Gefäßes ziemlich in deſſen Achſe ſich befindet, ſo entwickelt er ſich gewöhnlich mit allen Flächen regelmäßig, ausgenommen mit derjenigen, welche dem Gefäße aufliegt. Im Allgemeinen entwickelt ſich der Kryſtall im horizontalen Sinne ſtärker, als im vertikalen, und er zeigt dann eine Form, die analog der in Fig. 90 gezeichneten iſt. Die ſchraffirte Fläche

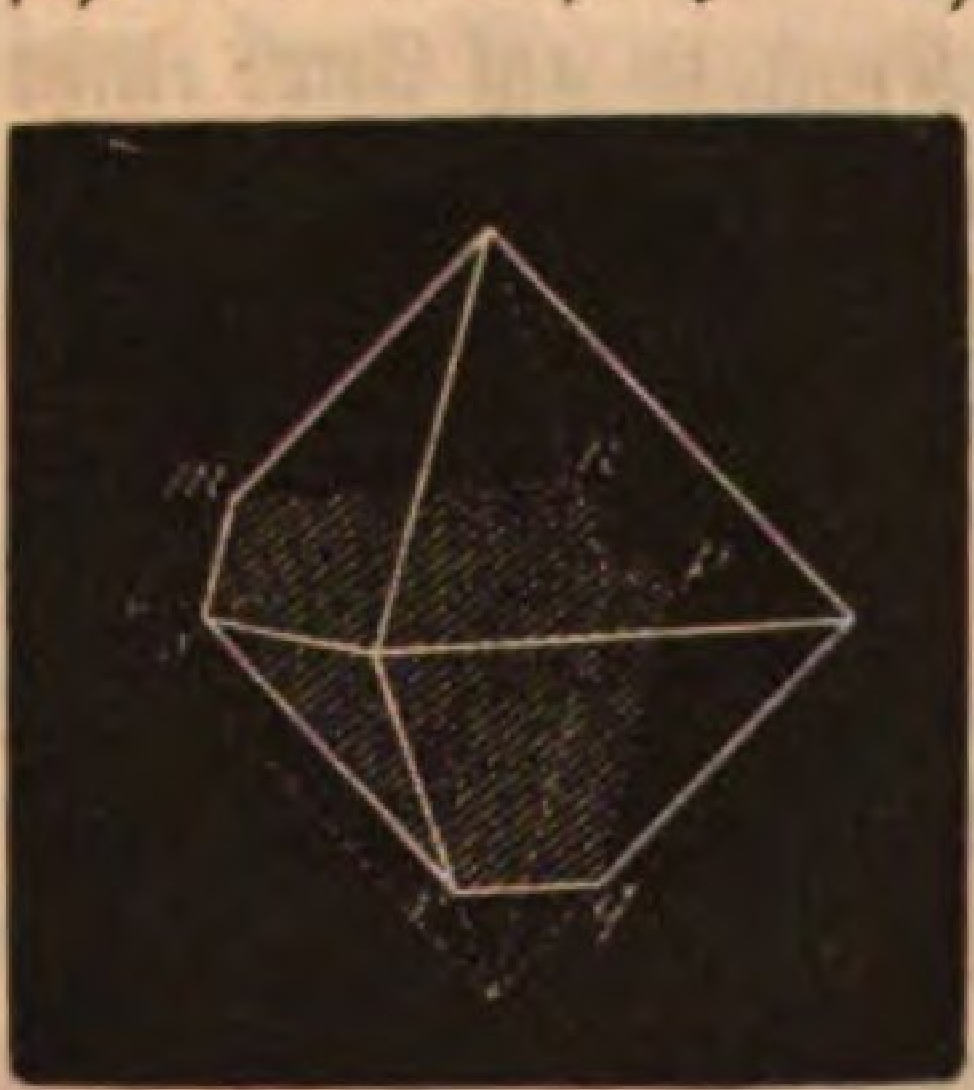


Fig. 90.

mnpqrs iſt die, welche auf dem Boden des Gefäßes liegt. Man ſieht, dieſe Form würde auch genau ebenſo erhalten werden, wenn man von einem ausgebildeten regulären Oktaëder eine mehr oder weniger dicke Schicht, parallel einer von ſeinen Flächen abſchnitte.

Bisweilen nimmt der Kryſtall auch die Form von Fig. 91 an; das Wachſen des Kryſtalls in der Richtung, die ſenkrecht auf den horizontalen Flächen ſteht, iſt Null geblieben, oder wenigſtens viel ſchwächer, als in den anderen Richtungen; die beiden Flächen, welche in der Löſung horizontal lagen, zeigen gleiche Geſtalt.

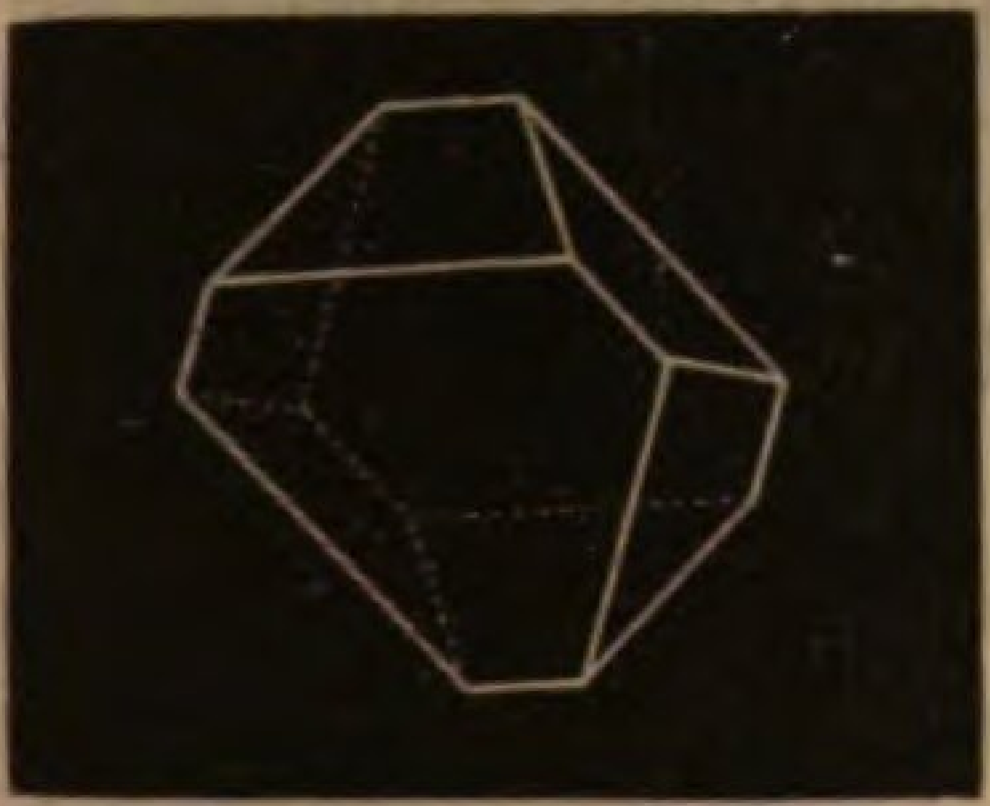


Fig. 91.

Wenn der Kryſtall am Boden des Gefäßes liegt, nahe an den Seitenwänden, ſo wird ſeine Entwickelung in noch mehreren Richtungen gehemmt, und ſeine äußere Form wird noch unregelmäßiger.

Indeſſen kann man künſtlich doch auch ſehr große und nach allen Richtungen regelmäßig ausgebildete Alaunkryſtalle erhalten. Hierzu braucht man nur einen kleinen regelmäßigen Kryſtall auf den Boden eines Gefäßes zu legen, welches eine in der Kälte geſättigte Löſung von Alaun enthält, und ihn dann alle Tage umzuwenden, ſo daß er dabei ſtets auf eine andere Fläche zu liegen kommt. Wenn man dafür ſorgt, daß nach einander jede Fläche einmal auf den Boden zu liegen kommt, ſo entwickelt ſich der Kryſtall vollkommen regelmäßig in allen ſeinen Flächen und er kann beträchtliche Dimenſionen erlangen, ohne von ſeiner anfänglichen Regelmäßigkeit zu verlieren. Dieſe Regelmäßigkeit iſt aber meiſtens nur ſcheinbar. Ein großer Kryſtall, der ſich unter dieſen Umſtänden entwickelt hat, iſt ſelten durchſichtig. Seine Flächen ſind faſt ſtets mehr oder weniger wellenförmig uneben, und die optiſche Unterſuchung des Kryſtalls zeigt eine Menge von Unvollkommenheiten, die in ſeinem Innern exiſtiren.

Die kleinſten Kryſtalle ſind in der Regel die vollkommenſten; und gerade dieſe wählt man am zweckmäßigſten, um die Winkel zu meſſen. Die Beſtimmung ihrer Winkel mittelſt des Wollaſton'ſchen Goniometers bietet auch noch deshalb eine größere Genauigkeit,

weil kleine Schwankungen in der Stellung des Auges vom Beobachter hierbei nur einen unbedeutenden Einfluß äußern.

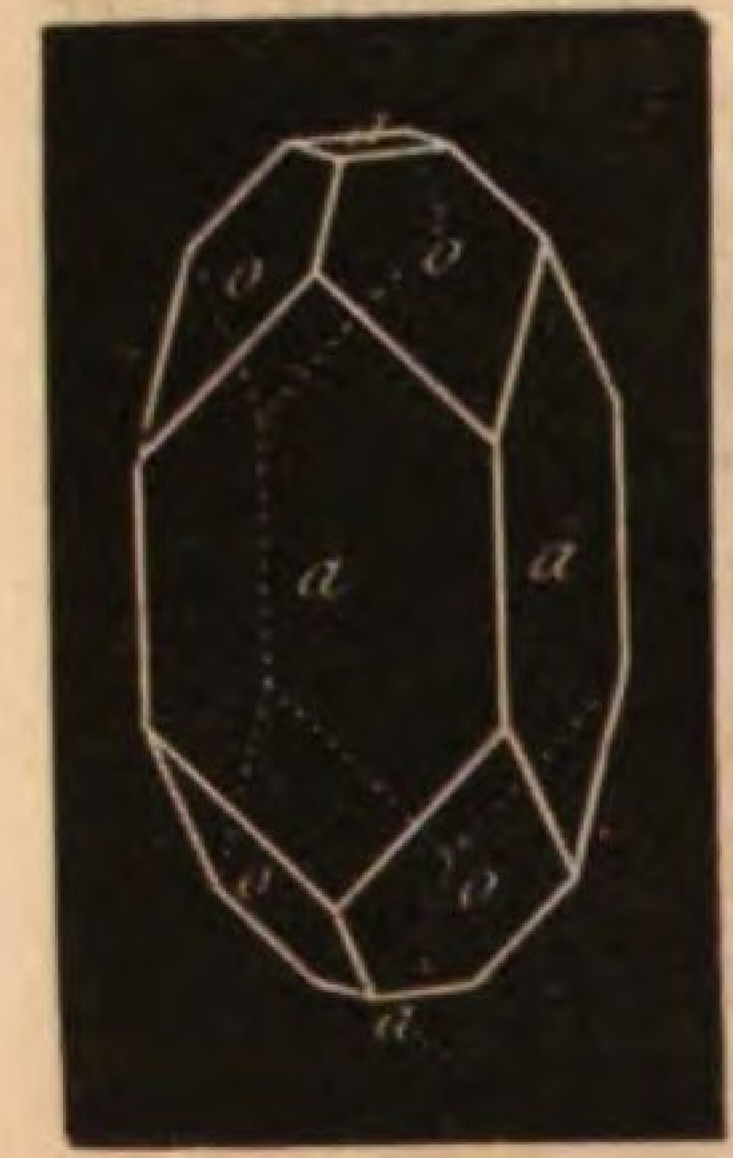


Fig. 92.

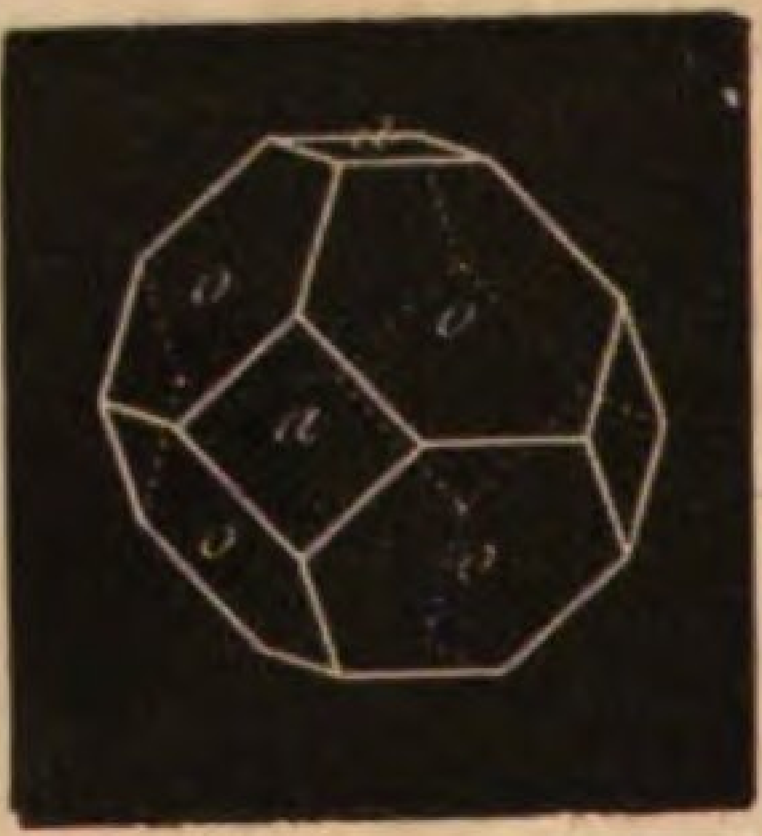


Fig. 93.

Fig. 92 zeigt eine Kombination des Oktaëders mit dem Hexaëder, die man häufig beim Schwefelblei oder Bleiglanz antrifft. Oft findet man dies Mineral aber auch unter der, in Fig. 93 dargeſtellten Form. Dem äußeren Anſcheine nach ſcheint jene (Fig. 92) auf den erſten Blick dem zweiten Kryſtallſyſtem anzugehören, d. h. dem Syſteme des Quadratoktaëders; mißt man aber die Kantenwinkel des Kryſtalls, ſo erkennt man bald, daß die Flächen o einem regulären Oktaëder angehören. Fig. 93 unterſcheidet ſich von Fig. 92 nur dadurch, daß die vertikalen Flächen des Hexaëders ſich außerordentlich ſtark entwickelt haben.

Die in regulären Oktaëdern kryſtalliſirenden Subſtanzen erſcheinen bisweilen in der Geſtalt von Fig. 94, welche man ein keilförmiges Oktaëder nennt. Die Meſſung der Winkel läßt leicht erkennen, daß die Flächen eines ſolchen Kryſtalls einem regulären Oktaëder zugehören; vier ſeiner Flächen haben ſich aber ungewöhnlich ſtark entwickelt. Im dritten Kryſtallſyſteme, dem rhomboëdriſchen, trifft man viele ähnliche Unregelmäßigkeiten.

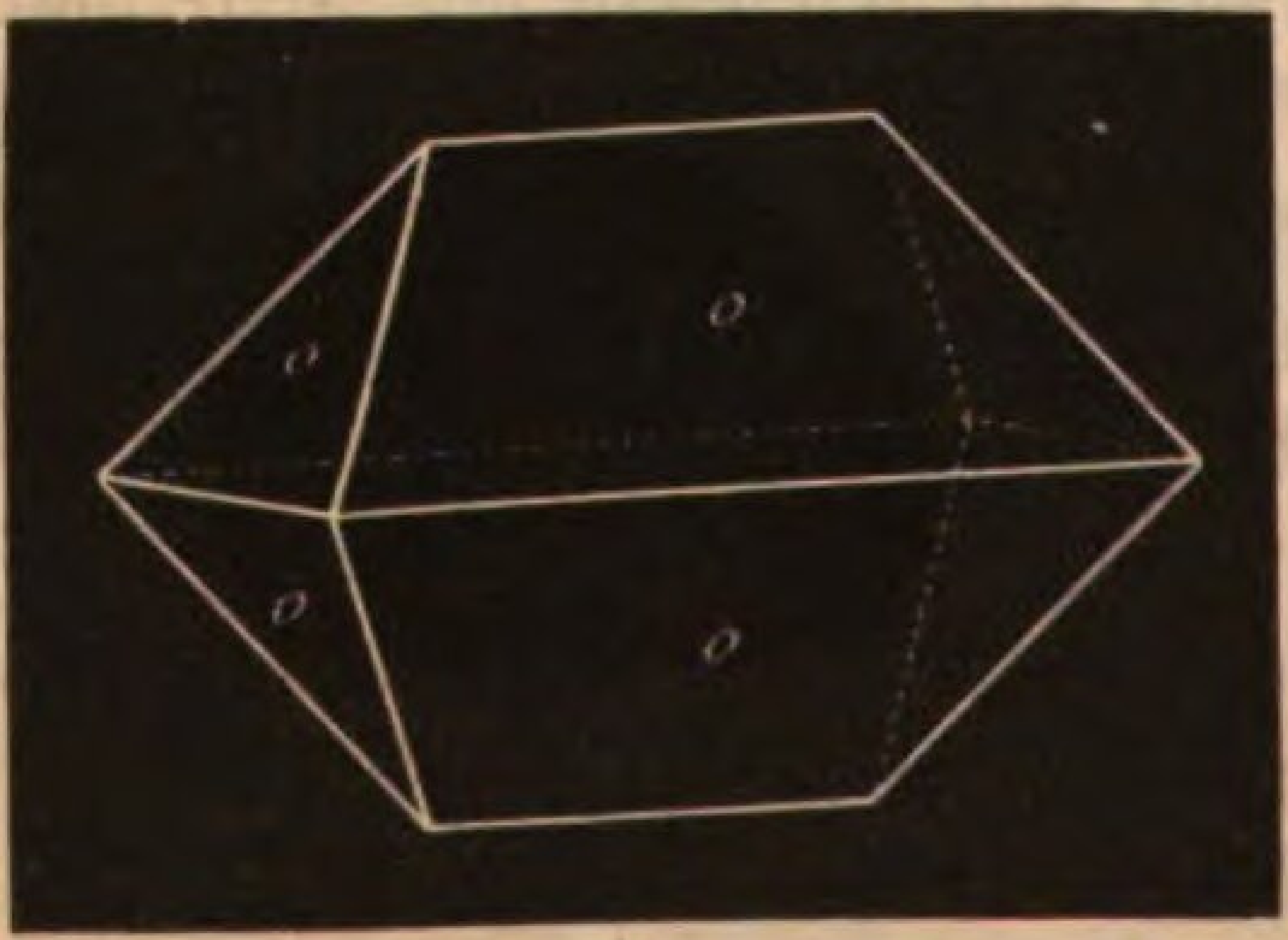


Fig. 94.

Der kohlenſaure Kalk kryſtalliſirt in einem Rhomboëder mit Winkeln von 105° 5′ (Fig. 95); wir haben oben (§ 12) geſehen, daß dies Mineral mit größter Leichtigkeit ſich nach drei Richtungen, parallel den Rhomboëderflächen ſpalten läßt; es folgt daraus, daß

man eine Menge von Spaltungskörpern (Fig. 96) erhalten kann, die ſtets dieſelben Winkel, aber ein ſehr verſchiedenes Anſehn, darbieten, indem ſie bald mehr, bald weniger, abgeplattet ſein können. Die Richtung der Hauptachſe in dieſen rhomboëdriſchen Bruchſtücken geht ſtets der Linie parallel, welche gleiche Winkel bildet mit den drei gleichartigen Kanten, die in einer und derſelben Ecke zuſammentreffen.

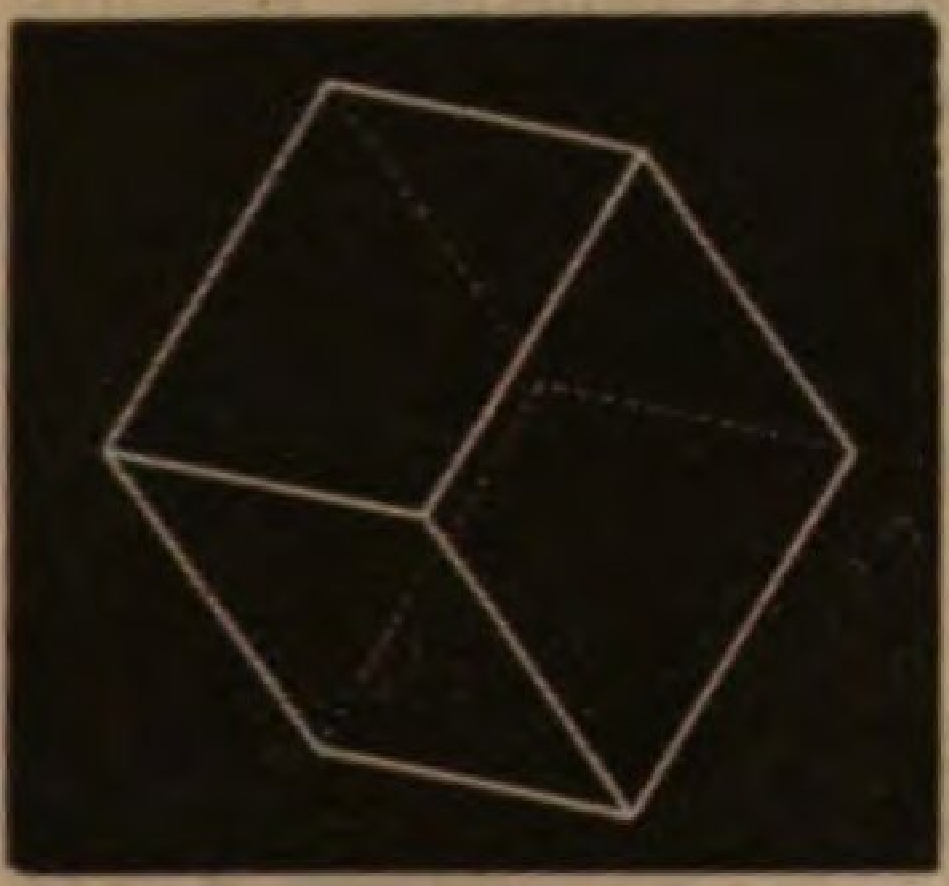


Fig. 95.

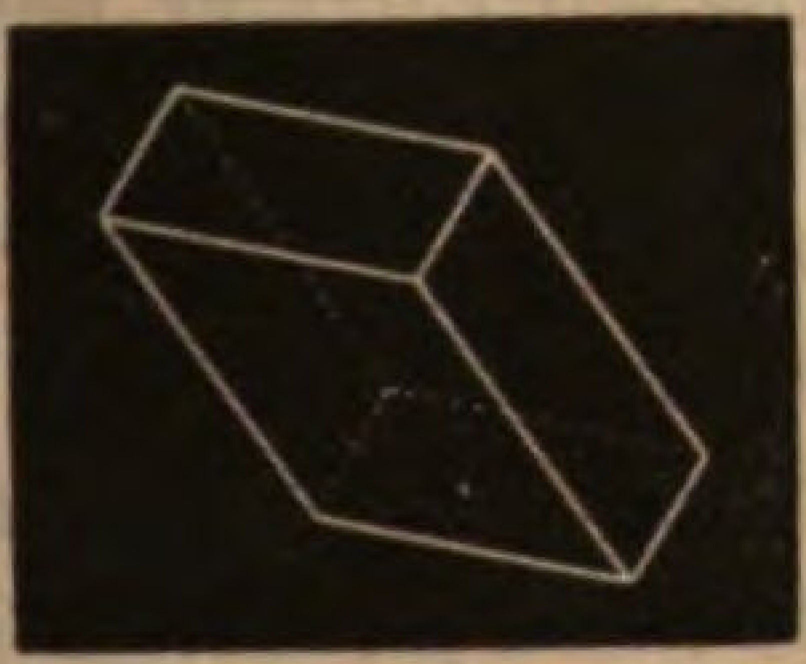


Fig. 96.

Die gewöhnliche Form des Quarz iſt ein regulär ſechsſeitiges Prisma, geſchloſſen durch ein Hexagonaldodekaëder. Die Prismakanten, d. h. die Winkel, welche zwei auf einander folgende Prismaflächen mit einander bilden, haben 120°, und die Winkel, welche zwei auf einander folgende Flächen des Hexagonaldodekaëders mit einander bilden, ſind von 133° 40′. In Fig. 97 iſt der vollkommene Typus dieſer Form gegeben. Aber nur höchſt ſelten zeigen die Quarzkryſtalle eine ähnliche Regelmäßigkeit. Die Fig. 98, 99, 100 ſtellen einige natürliche Quarzkryſtalle dar. Dieſe Abänderungen der typiſchen Form (Fig. 97) ſind durch unregelmäßige Entwickelung gewiſſer Flächen bei der Kryſtalliſation hervorgebracht. Mißt man aber die Winkel dieſer verſchiedenen Kryſtalle, ſo findet

Fig. 97.

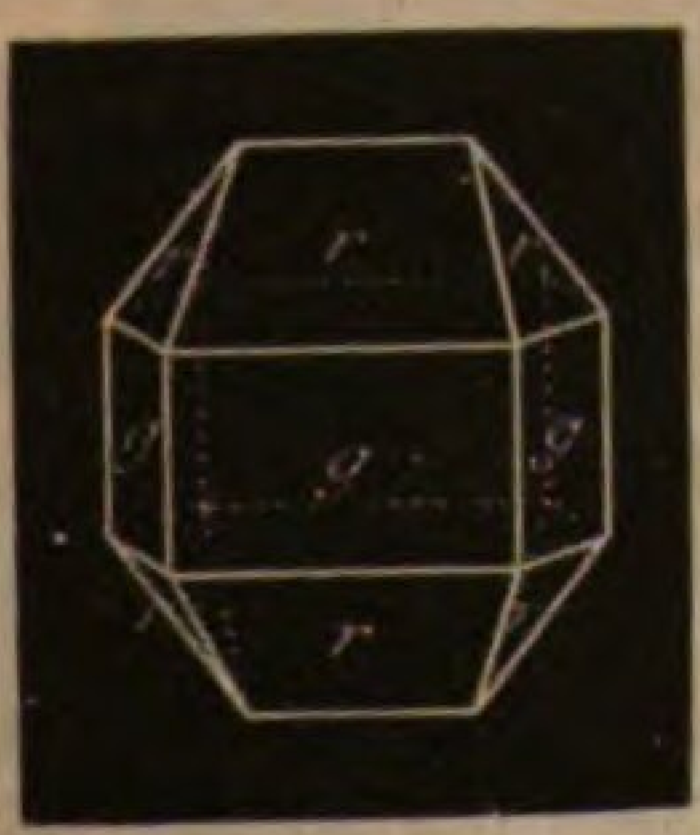


Fig. 98.

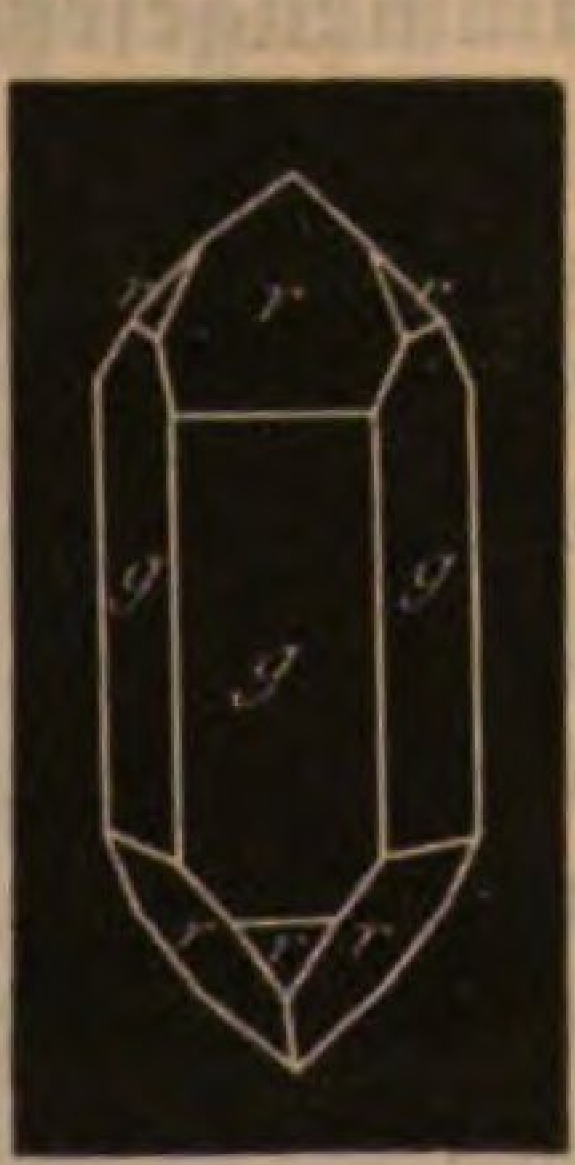


Fig. 99.

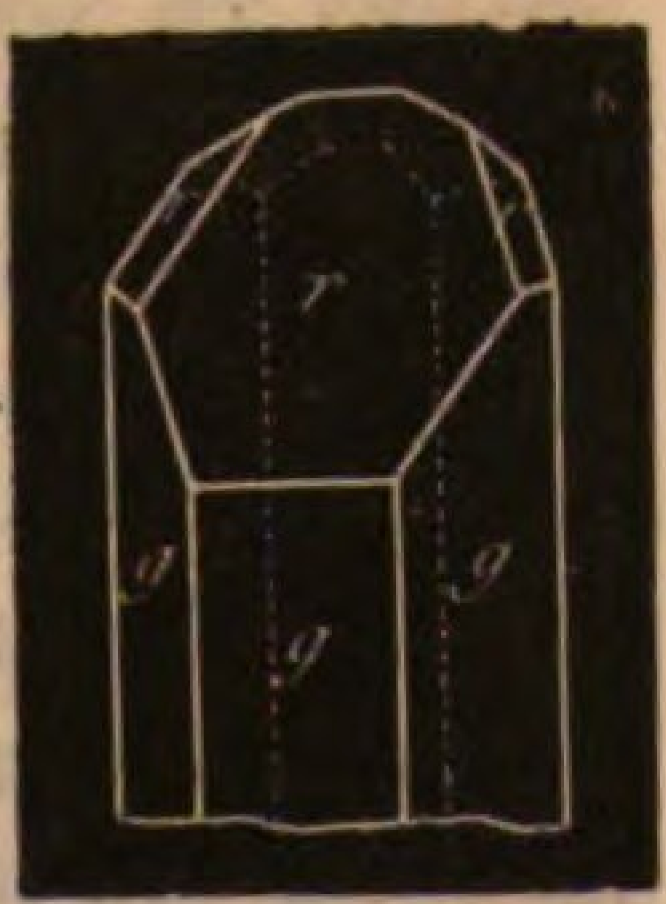


Fig. 100.

man ſtets den Winkel einer Kante des vertikalen Prisma von 120°, und den Winkel, den zwei auf einander folgende Flächen des Hexagonaldodekaëders mit einander bilden, von 133° 40′.

Unregelmäßigkeiten derſelben Art zeigen ſich auch in den mehr verwickelten Kryſtallſyſtemen, wodurch hier das Anſehn der Form bisweilen ſo verändert wird, daß es vieler Uebung bedarf, um die Bedeutung der verſchiedenen Flächen wieder zu erkennen; meiſtens iſt man ſogar genöthigt direkt zur Meſſung der Kanten zu ſchreiten. Durch Vergleichung der beiden Figuren 101 und 102 kann man ſich eine Vorſtellung machen von den Veränderungen, welche eine Form auf dieſe Weiſe erleiden kann; beide Figuren ſtellen Kryſtalle von Feldſpath dar, welcher dem fünften Kryſtallſyſteme angehört; ſie beſitzen ganz dieſelben Flächen, nur haben ſich dieſe Flächen ſehr verſchieden entwickelt.

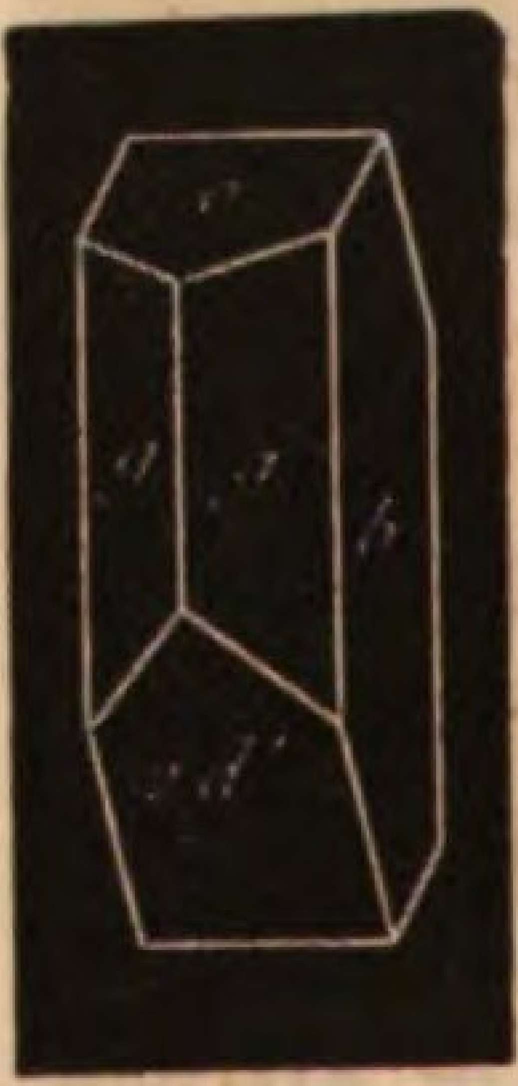


Fig. 101.

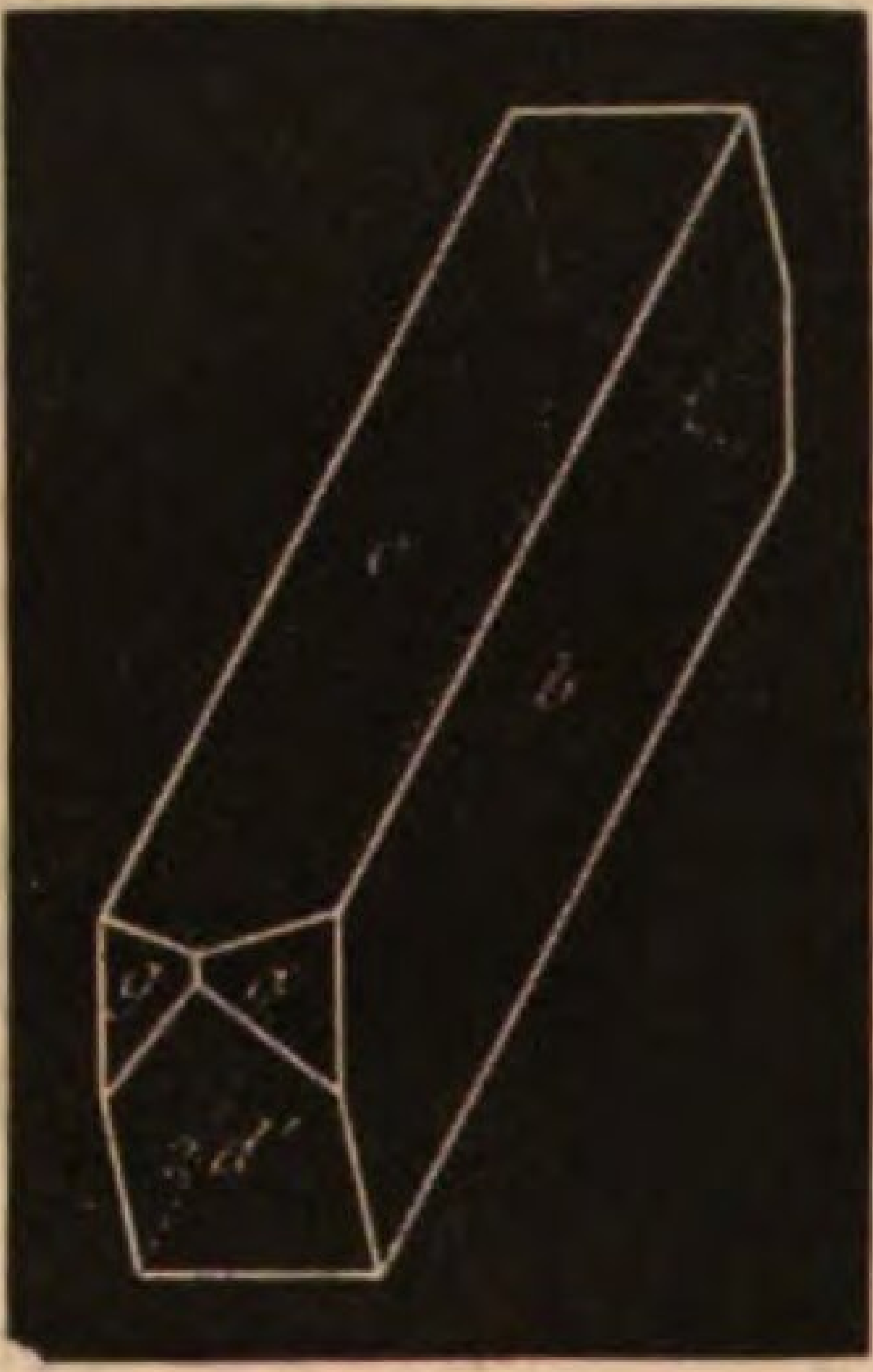


Fig. 102.

Zuſammengeſetzte Kryſtalliſationen.

Gruppirungen. — Zwillingskryſtalle.

§. 38. Wir haben oben geſagt, daß die Kryſtalle niemals einſpringende Winkel zeigen, und daß man dieſe nur in Folge einer Aneinanderlagerung mehrerer Kryſtallindividuen beobachtet. Dieſe Aneinanderlagerung findet ſehr häufig unregelmäßig ſtatt, ohne daß ſich irgend eine Geſetzmäßigkeit darin wahrnehmen läßt, man bezeichnet ſolche Aneinanderlagerungen von vielen Kryſtallen, als Kryſtallgruppirungen, die nun aber in ihrer äußeren Geſammt-

form etwas Geregeltes darſtellen können z. B. baumförmige, moosförmige, kammförmige, concentriſche Gruppirungen u. ſ. w. Oftmals läßt ſich aber auch in der Art und Weiſe, wie zwei oder mehrere Kryſtallindividuen zuſammengeſetzt ſind, eine gewiſſe Geſetzmäßigkeit erkennen, indem die *Zuſammenſetzung nach beſtimmten Flächen* ſtattfindet; je nach der Zahl der zuſammengeſetzten Individuen nennt man ſolche beſtimmt zuſammengeſetzte Kryſtalliſationen: *Zwillingskryſtalle*, Drillings-, Vierlings-Kryſtalle, u. ſ. w. Die Figuren 103 und 104 zeigen Beiſpiele, wie ſolche beſtimmt zuſammengeſetzte Kryſtalliſationen ein regelmäßiges Anſehen erlangen.

Fig. 103.

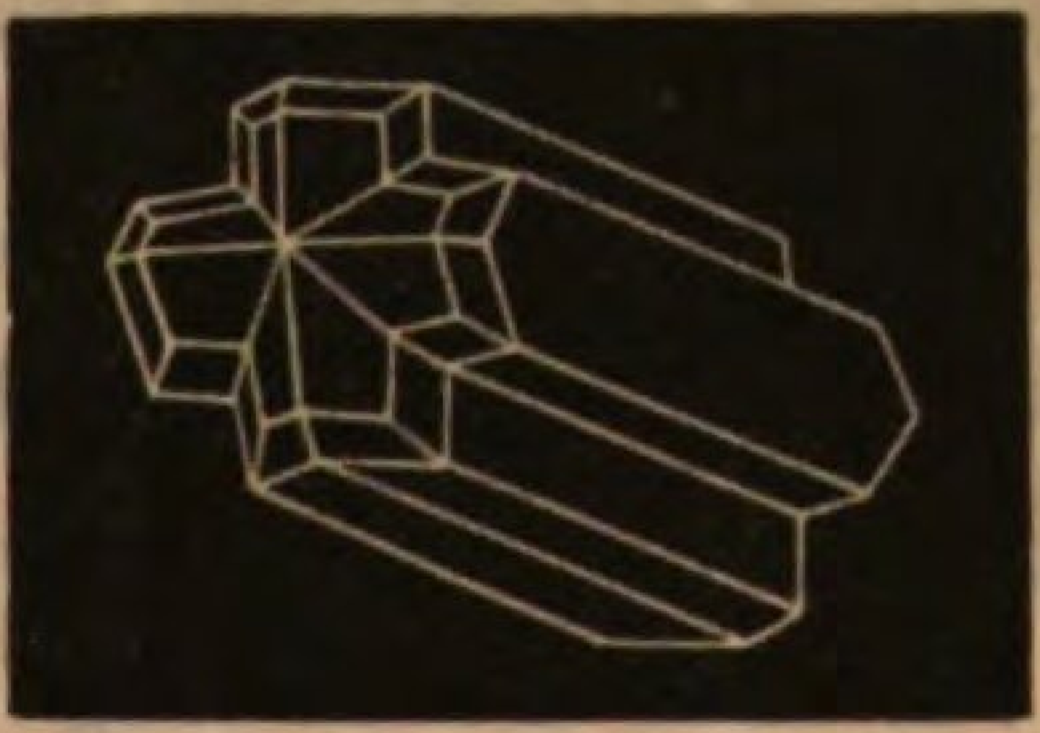


Fig. 104.

In ſolchen Fällen iſt die Zuſammenſetzungsart der Kryſtalle leicht zu erkennen; es finden ſich aber bisweilen andere, wo ſtatt der ganzen Individuen nur Theile von Individuen mit einander verbunden ſind; hier wird es ſchwieriger, die Verbindungsart zu erkennen. So findet man z. B. bisweilen die Kryſtallform Fig. 105. Denkt man ſich dieſelbe durch eine Ebene, die durch die Kanten des einſpringenden Winkels geht, halbirt, und unterſucht man nun jede Kryſtallhälfte für ſich, ſo erkennt man bald, daß jede Hälfte einem regulären Oktaë-

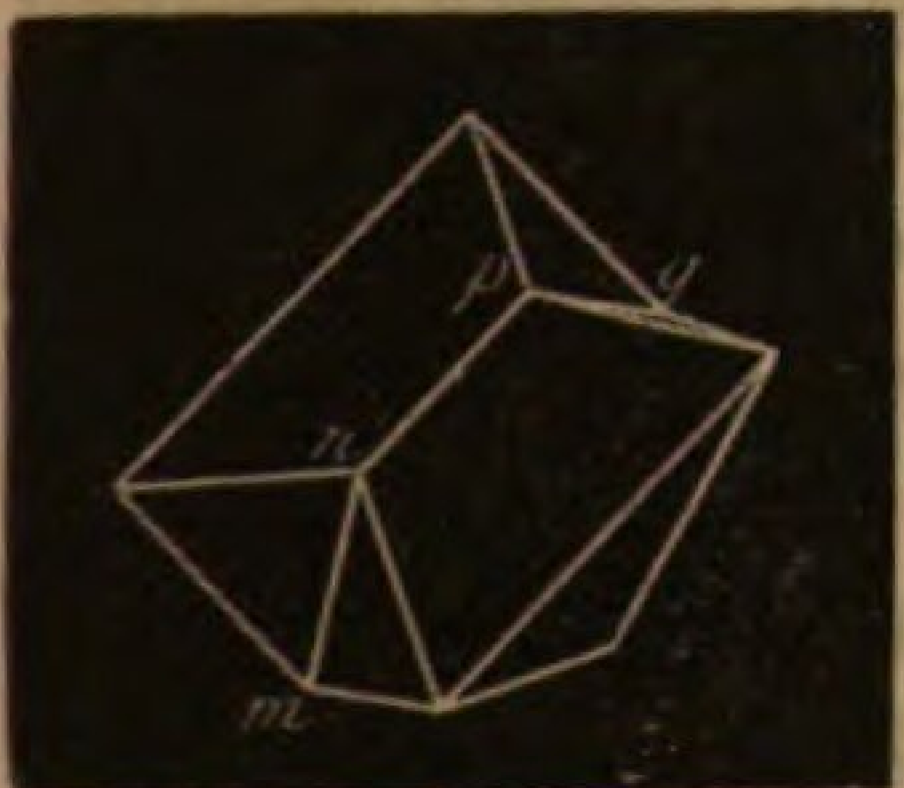


Fig. 105.

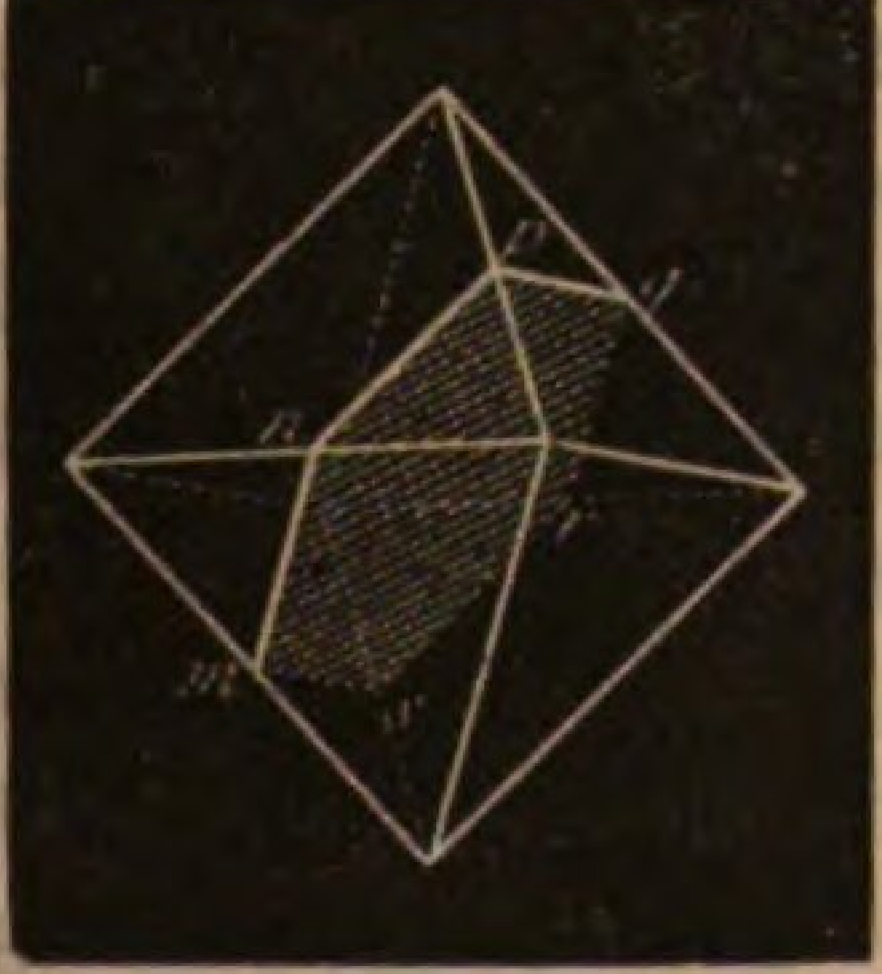


Fig 106.

der angehört, und daß man die Form in Fig. 105 erhalten kann, wenn man ein reguläres Oktaëder (Fig. 106) nach der Ebene m n p q r s, parallel den Oktaëderflächen in zwei gleiche Theile ſchneidet, und nun die eine der Hälften, während ſie auf der Durchſchnittsfläche bleibt, um 60° dreht. Man ſagt dann, die eine der Oktaëderhälften ſei verſchoben.

Fig. 107 zeigt eine ſehr häufige Form der natürlichen waſſerhaltigen ſchwefelſauren Kalkerde oder des Gypſes; man erhält dieſelbe nach Fig. 108, indem man dieſe letztere nach der Ebene o m n p q r in zwei gleiche Theile durchſchneidet, und nun die eine Hälfte, in Bezug auf die andere, eine halbe Umdrehung machen läßt. In Folge dieſer Vorſtellungsweiſe nannte Haüy dieſen beſonderen Fall von beſtimmt zuſammengeſetzter Kryſtalliſation: Hemitropie und einen Kryſtall, wie ihn Fig. 107 zeigt: einen hemitropen Kryſtall.

Fig. 107.

Fig. 108.

Dimorphismus und Polymorphismus.

§. 39. Man glaubte lange Zeit, daß ein und derſelbe Körper ſobald er Kryſtallform annimmt, nur in einer einzigen Art von Grundform und in den von dieſer Grundform, nach den in obigen Paragraphen angegebenen Regeln, abgeleiteten Formen auftreten könnte. Man weiß aber jetzt, daß dieſe Annahme nicht richtig iſt. So kryſtalliſirt der kohlenſaure Kalk gewöhnlich im rhomboëdriſchen Syſteme, und alle ſeine dahingehörigen Kryſtalle liefern, als Spaltungskörper, ein Rhomboëder von 105°5′. Man hat aber den kohlenſauren Kalk auch unter Formen gefunden, welche dem vierten Kryſtallſyſteme angehören, und einen Blätterdurchgang zeigen, der mit dem rhomboëdriſchen gar nicht zu vereinigen iſt. Die Mineralogen nennen ihn dann Arragonit.

Wenn geſchmolzener Schwefel bei der Abkühlung kryſtalliſirt, ſo bildet er verlängerte ſchiefe Prismen mit rhombiſcher Baſis, welche dem fünften Kryſtallſyſteme angehören; wenn aber der Schwefel aus ſeiner Löſung in Schwefelkohlenſtoff kryſtalliſirt, ſo bildet er orthorhombiſche, dem vierten Syſteme angehörige, Oktaëder. Die natürlichen Schwefelkryſtalle zeigen auch dieſe letztere Form.

Die Subſtanzen, welche auf ſolche Weiſe in zwei verſchiedenen Kryſtallſyſtemen kryſtalliſiren können, nennt man **dimorphe** Subſtanzen; die Erſcheinung ſelbſt nennt man **Dimorphismus**.

Die Kryſtalle einer Subſtanz, welche zwei verſchiedenen Kryſtallſyſtemen angehören, pflegen ſich nicht blos in ihren äußeren Formen zu unterſcheiden, ſondern auch noch durch viele andere Charaktere, ſo daß ſie ſich meiſtens noch als feinſter Staub, ſo fein, wie man ihn nur auf mechaniſche Weiſe erhalten kann, unterſcheiden laſſen z. B. durch ihre verſchiedene Härte und Dichtigkeit; oft zeigen ſie ſelbſt verſchiedenes Verhalten unter dem Einfluſſe der Wärme oder auch der chemiſchen Agentien.

Eine Subſtanz kryſtalliſirt nur dann in zwei verſchiedenen Kryſtallſyſtemen, wenn die Verhältniſſe, unter denen die Kryſtalliſation ſtatt hat, verſchieden ſind, wenn z. B. die dabei ſtattfindenden Temperaturen ſehr verſchieden ſind. Wir werden zu der Annahme geführt, daß die Kräfte, welche die Anordnung der Atome zu Kryſtallen bewirken, in ihrer Art und Stärke nach der Temperatur ſich verſchieden äußern, ſo daß ſich alſo die Atome, welche ſich bei einer hohen Temperatur geordnet haben, ſobald der Körper von ſeiner höheren Temperatur zur gewöhnlichen niedrigeren erkaltet iſt, nun unter dem Einfluſſe einer Kraft befinden können, deren Wirkung ſehr verſchieden iſt, von der Wirkung derjenigen, welche jene erſte Kryſtalliſation bewirkte. Man findet deshalb auch oft, daß Kryſtalle, die ſich bei einer hohen Temperatur gebildet haben, uud zur Zeit ihrer Bildung durchſichtig waren, nach Verlauf einiger Zeit ganz matt und pulverig werden. Es findet eine Auflockerung ſtatt, weil die Atome ſich anders zu ordnen ſtreben, indem ſie nun den Kräften gehorchen, welche bei niedrigeren Temperaturen auf ſie wirken. Oft läßt ſich ſelbſt, nach dieſer Ver-

änderung, mit Hülfe der Lupe oder des Mikroſkops, erkennen, daß die Maſſe aus kleinen Kryſtällchen von der Form beſteht, welche die Subſtanz annimmt, wenn ſie bei der niedrigeren Temperatur kryſtalliſirt.

Sehr deutlich iſt dieſe Umwandlung bei den Schwefelkryſtallen, die der geſchmolzene Schwefel liefert; dieſe ſehr langen Prismen des fünften Syſtems, von hellgelber Farbe, vollkommen durchſichtig und ein wenig biegſam, verändern im Laufe einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur ganz ihr Anſehen; ihre Durchſichtigkeit verſchwindet, ſie werden ſpröde, und unterſucht man ihr Pulver unter dem Mikroſkop, ſo findet man, daß es aus kleinen Kryſtallen des vierten Syſtems beſteht, ganz gleich denjenigen, welche der Schwefel bildet, wenn er, aus einer Löſung in Schwefelkohlenſtoff, bei gewöhnlicher Temperatur kryſtalliſirt. So zeigen die Kryſtalle äußerlich noch die Formen des fünften Syſtems, während ſie im Innern Kryſtallbildung und Blätterdurchgang des vierten Syſtems zeigen.

Wir kennen bis jetzt keine Subſtanzen, die in mehr als zwei verſchiedenen Syſtemen kryſtalliſiren; man begreift aber die Möglichkeit, daß eine Subſtanz, unter verſchiedenen Umſtänden, drei oder auch mehr nicht zu vereinigende Formen annehmen kann; man würde ſie dann eine polymorphe Subſtan nennen.

Iſomorphismus.

§. 40. Um einen Körper, bezüglich ſeiner Kryſtallform, genau zu bezeichnen, genügt es im Allgemeinen nicht, nur die Form zu nennen, worin er kryſtalliſirt. Gehört dieſelbe dem regulären Syſteme an, ſo iſt mit der Angabe, daß er in regulären Oktaëdern oder in Würfeln kryſtalliſirt, für den Körper dadurch noch kein ihm eigenthümliches Kennzeichen gegeben; denn alle Oktaëder und alle Würfel des regulären Syſtems ſind vollkommen gleich in Bezug auf die Verhältniſſe der Achſenlängen und der Winkel. In den anderen Syſtemen findet dieſe Schwierigkeit nicht ſtatt; denn

der gleiche Name der Formen eines Syſtems ſetzt keineswegs Gleichheit der Formen in Bezug auf die Achſenverhältniſſe und Winkel derſelben voraus; wir haben geſehen, daß eine Subſtanz die Form mehrerer verſchiedener Oktaëder annehmen kann, welche dem nämlichen Syſteme angehören, daß aber alle dieſe Oktaëder unter ſich Beziehungen zeigen, welche leicht erkennen laſſen, daß ſie der nämlichen Subſtanz angehören. Es genügt, um dies zu finden, daß man die verſchiedenen Flächenneigungswinkel, die Kanten, des Kryſtalls mißt, und aus dieſen Meſſungen durch Rechnung die Winkel und Größenverhältniſſe unter den Achſen ableitet; man wird ſtets finden, daß, wenn die Oktaëder der nämlichen Subſtanz angehören, die Winkel zwiſchen den Achſen genau dieſelben in allen dieſen Formen ſind, und daß die Längen der gleichbedeutenden Achſen unter ſich in rationalen und ſehr einfachen Beziehungen ſtehen. Es ergiebt ſich hieraus, daß die genaue Beſtimmung der Kryſtallform einer Subſtanz völlig hinreicht zu ihrer Charakteriſtik, wenn dieſe Form nicht dem erſten Syſteme angehört.

Der oben aufgeſtellte Satz wird nun aber beſchränkt durch einen Umſtand, der für unſere chemiſchen Theorieen von höchſter Wichtigkeit iſt. Man hat nämlich erkannt, daß die Subſtanzen, welche eine analoge chemiſche Zuſammenſetzung zeigen, Kryſtallformen zeigen, die zwar nicht abſolut dieſelben ſind, aber eine ſo große äußere Aehnlichkeit zeigen, daß man mittelſt einer ſehr genauen Meſſung ihrer Winkel zu ihrer Unterſcheidung gelangt. So kryſtalliſiren die kohlenſauren Salze von Kalk, Magneſia, Eiſenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, alle in Rhomboëdern und zeigen alle den rhomboëdriſchen Blätterdurchgang. Die Winkel dieſer Rhomboëder ſind für:

kohlenſauren Kalk	105° 5′
kohlenſaure Magneſia	107° 25′
kohlenſaures Manganoxydul..	107° 20′
kohlenſaures Eiſenoxydul	107°
kohlenſaures Zinkoxyd.......	107° 40′

Dieſe Winkelverſchiedenheiten ſind zu gering, als daß ſie das Auge direkt auffaſſen könnte.

Man hat aber auch noch entdeckt, daß Subſtanzen, welche in ihren Kryſtallformen ſo ſehr wenig verſchieden ſind, ſich einander gegenſeitig oft in beliebigen Verhältniſſen vertreten, erſetzen können, wenn ſie zuſammen in demſelben Medium kryſtalliſiren. Man findet wirklich in der Natur Kryſtalle, gebildet aus zwei oder mehreren der obigen kohlenſauren Salze, die ſich nach beliebigen Verhältniſſen mit einander vereinigt haben. Dieſe zuſammengeſetzten Kryſtalle ſind immer rhomboëdriſch; die Winkel dieſer Rhomboëder halten die Mitte zwiſchen denen der einfachen kohlenſauren Salze, woraus jene beſtehen; ſie nähern ſich am meiſten den Winkeln des Rhomboëders, welches dem ſeiner Menge nach als Hauptbeſtandtheil auftretenden kohlenſauren Salze eigen iſt.

Schwefelſaures Eiſenoxydul und ſchwefelſaures Kupferoxyd verbinden ſich, wenn ihre Löſung in Waſſer bei paſſender Temperatur zum Kryſtalliſiren gebracht wird, mit gleichen Waſſermengen und kryſtalliſiren in faſt gleichen Formen. Dieſe Temperaturen ſind nicht abſolut dieſelben für beide Salze, aber ſie unterſcheiden ſich nur durch wenige Grade. Stellt man einen Kryſtall von ſchwefelſaurem Kupferoxyd in eine Löſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul, bei einer Temperatur, die nur wenig verſchieden iſt von der, wobei das ſchwefelſaure Eiſenoxydul in derſelben Form kryſtalliſirt, ſo ſieht man den Kryſtall von ſchwefelſaurem Kupferoxyd fortwährend wachſen in dieſer Löſung, indem er ſich die Atome des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls aneignet. Wird der Kryſtall nun in eine Löſung von ſchwefelſaurem Kupferoxyd gebracht, ſo wächſt er durch Anziehung von Atomen des ſchwefelſauren Kupferoxydes; ſo daß man einen zuſammengeſetzten Kryſtall erhalten kann, der aus abwechſelnden Schichten von ſchwefelſaurem Kupferoxyd und ſchwefelſaurem Eiſenoxydul beſteht. Auf einer Bruchfläche des Kryſtalls unterſcheidet man dann leicht dieſe Schichten durch ihre verſchiedenen Farben.

Miſcht man Auflöſungen der ſchwefelſauren Salze von Eiſenoxydul und von Kupferoxyd, und läßt dieſe Flüſſigkeit dann langſam verdunſten, ſo erhält man Kryſtalle, die zugleich ſchwefelſaures Kupferoxyd und ſchwefelſaures Eiſenoxydul enthalten. Dieſe Kryſtalle zeigen Formen, die denen des ſchwefelſauren Kupferoxy-

des faſt gleich ſind, bis auf einige geringe Abweichungen in den Winkeln. Die Verhältniſſe zwiſchen den beiden Salzen können übrigens bis in's Unendliche variiren, je nach den Quantitäten, aus denen man die anfängliche Löſung gemiſcht hat.

Die Subſtanzen, welche die Eigenthümlichkeit zeigen, daß ſie in Formen kryſtalliſiren, welche demſelben Syſteme angehören, auch nur geringe Unterſchiede in den abſoluten Werthen ihrer Winkel zeigen, und ſich gegenſeitig in beliebigen Verhältniſſen zu erſetzen vermögen, wobei ſie ſtets gleiche Kryſtalle bilden, heißen iſomorphe Subſtanzen, und die Erſcheinung ſelbſt wird Iſomorphismus genannt.

Wir haben geſagt, daß die iſomorphen Subſtanzen ſtets analoge chemiſche Zuſammenſetzung zeigten. Es iſt aber keineswegs ſtets leicht, die Subſtanzen von analoger chemiſcher Zuſammenſetzung in denſelben Formen kryſtalliſirt zu erhalten. So finden ſich kohlenſaure Magneſia und kohlenſaures Eiſenoxydul in faſt gleichen Rhomboëdern kryſtalliſirt; ſie haben eine analoge chemiſche Zuſammenſetzung; man ſollte demnach glauben, es müßte leicht ſein, auch das ſchwefelſaure Eiſenoxydul und die ſchwefelſaure Magneſia in gleichen Formen zu erhalten. Wenn man aber Auflöſungen beider Salze miſcht und ſie dann verdunſten läßt, ſo kryſtalliſiren die beiden Salze nicht mit einander, ſondern getrennt, in Formen, welche zwei verſchiedenen Syſtemen angehören. Die Analyſe der beiden Arten von Kryſtallen ergiebt, daß ſie ungleiche Mengen von Waſſer enthalten. Schwefelſaure Magneſia und ſchwefelſaures Eiſenoxydul verbinden ſich bei der Kryſtalliſation bei derſelben Temperatur mit verſchiedenen Mengen Waſſer; ſie haben alſo keine analoge chemiſche Zuſammenſetzung, und es iſt deshalb nicht auffallend, daß ſie ſehr verſchiedene Kryſtallformen annehmen. Das eben angeführte Beiſpiel beweiſt aber deshalb durchaus nicht, daß ſchwefelſaures Eiſenoxydul und ſchwefelſaure Magneſia nicht iſomorph ſeien.

Die Beachtung des Iſomorphismus iſt für die Chemie von höchſter Wichtigkeit; wir werden uns derſelben häufig bedienen, um die Zuſammenſetzung der zuſammengeſetzten Körper feſtzuſtellen.

Die chemiſche Nomenclatur.

§. 41. Die Anzahl der verſchiedenen Körper, welche wir entweder in der Natur finden, oder in unſeren Laboratorien hervorbringen, iſt bereits jetzt ſchon ſo beträchtlich, daß man in der That ein ganz ausgezeichnetes Gedächtniß haben müßte, wenn man die Namen aller dieſer Subſtanzen behalten und richtig anwenden wollte, ſobald eine jede einzelne Subſtanz einen beſonderen Namen trüge, deſſen Wahl dem Zufalle ganz überlaſſen geblieben wäre. Die Chemiker haben denn auch bald die Nothwendigkeit gefühlt, ſich eine ſyſtematiſche Nomenclatur zu ſchaffen, welche geſtatten möchte, die Namen der zuſammengeſetzten Körper dadurch zu bilden, daß man die Namen der beiden einfacheren Körper, woraus er beſteht, zuſammenſtellt, ſo daß man an ſeinem bloßen Namen bis zu einem gewiſſen Grade die Natur, ja ſelbſt einige der wichtigſten Eigenſchaften, des zuſammengeſetzten Körpers wiedererkennen könne. Leider folgt hieraus, daß der Geiſt einer ſolchen Nomenclatur nothwendig das Gepräge der theoretiſchen Vorſtellungen tragen muß, welche zu der Zeit, wo jene geſchaffen wurde, herrſchend waren. Die raſchen Fortſchritte der Wiſſenſchaft ändern aber bald theoretiſche Vorſtellungen, bald mehr, bald weniger; ganz neue Gebiete werden von ihr erobert, und von ganz neuen Seiten wird unſere Forſchung in Anſpruch genommen, unſere Vorſtellungsweiſe geleitet und neu gebildet. Die Folge davon iſt, daß unſere chemiſche Nomenclatur, zur Zeit ihrer Bildung völlig rationell, mit dem gegenwärtigen Stande der Wiſſenſchaft nicht mehr im Einklange ſteht, und einer gänzlichen Veränderung bedürfte, wollte man ſie unſeren jetzigen Vorſtellungsweiſen anpaſſen. Eine ſo bedeutende Veränderung darf aber nur mit größter Vorſicht vorgenommen werden; man unterbricht dadurch den Zuſammenhang zwiſchen den Arbeiten, welche vor und nach der Annahme der neuen Nomenclatur geliefert ſind. Es iſt deshalb höchſt wichtig, den günſtigen Augenblick für eine ſolche Aenderung zu erwählen. Dieſer Augenblick iſt aber noch nicht

da; über die meiſten unſerer chemiſchen Theorieen wird noch geſtritten, und kaum dürfte man heutiges Tages hoffen, daß die Chemiker der verſchiedenen Länder ſich einigen würden über ein allgemeines Syſtem der Nomenclatur, was doch die unumgängliche Bedingung dafür iſt, daß eine ſolche Reform auch in Wirklichkeit fruchtbar iſt.

Wir ſehen uns deshalb darauf beſchränkt, die Regeln der jetzigen chemiſchen Nomenclatur auseinander zu ſetzen, wie ſie von einer Commiſſion der franzöſiſchen Akademie der Wiſſenſchaften 1787 aufgeſtellt und ſeither mit verſchiedenen Abänderungen und Ausdehnungen verſehen wurden; doch wollen wir auch die Hauptfehler bezeichnen, welche dieſe Nomenclatur jetzt zeigt.

§. 42. Die einfachen Körper ſind heutiges Tages die einzigen, deren Benennung, unabhängig von jeder Regel, ganz der Laune des Entdeckers, oder deſſen, der zuerſt ihre Eigenſchaften beſchrieb, überlaſſen bleibt. Man hat verſucht, einige dieſer Namen bezeichnend zu bilden, indem man ſie aus griechiſchen Worten bildete, die an einige ihrer, als vorzüglich charakteriſtiſch angeſehenen, Eigenſchaften erinnern ſollten. Dies Beſtreben hatte im Allgemeinen ſehr üble Folgen; meiſtens war der Geſichtspunkt, aus dem man den Körper in's Auge faßte, zu beſchränkt und zu excluſiv, man entdeckte ſpäter andere Körper, welche jene vermeintlich charakteriſtiſchen Eigenſchaften, in demſelben Grade zeigten. So bildete man den Namen: Oxygen, aus den beiden griechiſchen Wörtern ὀξύς, ſauer, und γεννάω, ich erzeuge; was alſo ſagen will: der Säuren-Erzeuger; daſſelbe ſoll unſer deutſcher Name: Sauerſtoff, bedeuten; zu der Zeit, wo man dieſen Namen wählte, glaubte man, der Sauerſtoff ſei der einzige Körper, welcher Säuren erzeugen könne durch Verbindung mit anderen Körpern; wir wiſſen aber jetzt, daß andere Körper dieſelbe Eigenſchaft darbieten. Der Name: Azotum iſt gebildet aus dem griechiſchen α privativum und ζωή, Leben, bedeutet alſo einen Stoff, in welchem man nicht leben kann, daſſelbe ſagt der deutſche Name: Stickſtoff; es giebt aber eine große Zahl anderer Gaſe, in denen lebende Weſen eben ſo wenig, und noch weniger, fortleben können. Wir können daraus entnehmen, daß ſich für die

einfachen Körper die Namen am beſten eignen, welche am wenigſten zu bedeuten haben.

Die Zahl der bis jetzt bekannten einfachen Körper, beträgt 62, (oder wenn ſich die bis jetzt noch ſehr beſtrittene Exiſtenz des Ilmenium doch poſitiv erweiſen ſollte, 63). Wir geben hier ihre Namen und abgekürzten Zeichen, durch welche wir ſie bei paſſender Gelegenheit bezeichnen werden:

1. Sauerſtoff	O	(von Oxygenium).
2. Waſſerſtoff	H	(von Hydrogenium).
3. Stickſtoff	N	(von Nitrogenium).
4. Chlor	Cl	
5. Brom	Br	
6. Jod	I	
7. Fluor	F	
8. Schwefel	S	
9. Selen	Se	
10. Tellur	Te	
11. Phosphor	P	
12. Arſenik	As	
13. Kohlenſtoff	C	
14. Bor	B	
15. Kieſel	Si	(von Silicium).
16. Kalium	K	
17. Natrium	Na	
18. Lithium	Li	
19. Baryum	Ba	
20. Strontium	Sr	
21. Calcium	Ca	
22. Magneſium	Mg	
23. Glycium	G	
24. Aluminium	Al	
25. Zirkonium	Zr	
26. Norium	No	
27. Thorium	Th	

28.	Yttrium	Y	
29.	Cerium	Ce	
30.	Lanthan	La	
31.	Didym	Di	
32.	Erbium	E	
33.	Terbium	Tr	
34.	Mangan	Mn	
35.	Chrom	Cr	
36.	Wolfram	W	
37.	Molybdän	Mo	
38.	Vanadin	V	
39.	Eiſen	Fe	
40.	Kobalt	Co	
41.	Nickel	Ni	
42.	Zink	Zn	
43.	Kadmium	Cd	
44.	Kupfer	Cu	
45.	Blei	Pb	(von Plumbum).
46.	Wismuth	Bi	(von Bismuthum).
47.	Queckſilber	Hg	(von Hydrargyrum).
48.	Zinn	Sn	(von Stannum).
49.	Titan	Ti	
50.	Tantal	Ta	
51.	Niobium	Nb	
?	Ilmenium	Il	
52.	Pelopium	Pp	
53.	Antimon	Sb	(von Stibium).
54.	Uran	U	
55.	Silber	Ag	(von Argentum).
56.	Gold	Au	(von Aurum).
57.	Platin	Pt	
58.	Palladium	Pd	
59.	Rhodium	Rh	
60.	Iridium	Ir	
61.	Ruthenium	Ru	
62.	Osmium	Os	

Man theilt allgemein dieſe Körper ein in zwei groſſe Klaſſen: Metalloide und Metalle. Wir werden bald die Charaktere angeben, nach welchen dieſe Unterſcheidung ausgeführt iſt.

Die Klaſſe der Metalloide umfaßt die erſten fünfzehn einfachen Stoffe unſerer allgemeinen Liſte; die Klaſſe der Metalle umfaßt alle die übrigen. (Dieſelben Gründe, welche dazu geführt haben, das Arſenik aus der Klaſſe der Metalle in die der Metalloide zu verſetzen, fordern dieſelbe Verſetzung in Bezug auf das Antimon. B.)

§. 43. Vor der Auseinanderſetzung der Regeln, welche für die Nomenclatur der zuſammengeſetzten Körper gelten, iſt es nothwendig, einige allgemeine Bezeichnungen zu erläutern, die man dieſen Körpern beilegt.

Man unterſcheidet bei den zuſammengeſetzten Körpern: Säuren, Baſen und Salze.

Die Salze gehen hervor aus der Verbindung der Säuren mit den Baſen. Wenn man ein Salz der Einwirkung der voltaiſchen Säule ausſetzt, ſo wird die Verbindung zerſtört. Wenn die Säule ſehr kräftig iſt, ſo wird alles Zuſammengeſetzte getrennt, und die Verbindungen löſen ſich auf in ihre Elemente. Wenn die Säule ſchwächer wirkt, ſo trennt ſich nur die Säure von der Baſis; die Säure begiebt ſich an den poſitiven Pol der Säule, und die Baſis an den negativen Pol. Die gleichnamigen Elektricitäten ſtoßen ſich ab, die ungleichnamigen ziehen ſich an. Man hat angenommen, die Atome der Körper ſeien an ſich ſelbſt elektriſch, oder doch von elektriſchen Atmoſphären umgeben. Wenn man dieſe Hypotheſe zuläßt, ſo iſt es klar, daß das Atom, welches vom poſitiven Pole angezogen wird, negative Electricität beſitzen muß. Man nimmt alſo an, daß in dem Augenblicke, wo ſich ein Salz unter dem Einfluſſe der Säule zerſetzt, das ſaure Atom die negative Elektricität aufnimmt, das baſiſche Atom dagegen die poſitive; und durch dieſe Betrachtung geleitet, ſagt man, daß die Säure der elektronegative und die Baſis der elektropoſitive Beſtandtheil des Salzes iſt.

Die Art und Weiſe, wie ein Salz ſich zerſetzt unter dem Einfluſſe der Säule, reicht alſo hin, um den ſauren und den baſi-

ſchen Beſtandtheil zu charakteriſiren; der ſaure oder elektronegative Beſtandtheil des Salzes iſt derjenige, welcher ſich an den poſitiven Pol der Säule begiebt; der baſiſche oder elektropoſitive iſt der, welcher zum negativen Pole geht.

Wenn die Säure und die Baſis in Waſſer lösliche Körper ſind, ſo unterſcheiden ſie ſich auch noch durch andere Eigenſchaften, welche leicht nachzuweiſen ſind. Sehr viele organiſche Farbſtoffe werden, auf ſehr verſchiedene Weiſe, von Säuren und Baſen verändert. Die Lakmustinctur hat, ſo wie man ſie käuflich findet, eine blaue, in's Violette ſpielende Farbe. Gießt man eine Säure in dieſe Tinctur, ſo verſchwindet unmittelbar die blaue Farbe und eine hellrothe Farbe tritt dafür auf. Die Säuren röthen alſo die blaue Lakmustinctur.

Gießt man die Löſung einer Baſis in dieſelbe Tinctur, ſo wird deren blaue Farbe nicht verändert; fügt man aber eine hinreichende Menge der Auflöſung einer Baſis zu einer Lakmustinctur, welche man vorher durch eine Säure geröthet hat, ſo wird die rothe Farbe wieder in eine blaue verwandelt. Die in Waſſer löslichen Baſen ſtellen alſo die blaue Farbe der durch Säuren gerötheten Lakmustinctur wieder her.

Die gelbe Curcumatinctur wird nicht verändert durch ſaure Flüſſigkeiten, ſie wird aber rothbraun durch baſiſche Flüſſigkeiten.

Die violette Farbe des Veilchenſafts wird durch Säuren in eine rothe, durch Baſen in eine grüne umgewandelt.

Es iſt klar, daß man ſich dieſer Charaktere nur dann bedienen kann, wenn die Säuren und Baſen auflöslich ſind. Sind dieſelben unlöslich, ſo kann man ſie nur durch ihr Verhalten unter dem Einfluß der Säule charakteriſiren, oder durch die Art und Weiſe, in der ſie ſich mit ſauren oder baſiſchen Körpern verbinden, über deren Natur kein Zweifel obwaltet.

Viele auflösliche Körper üben keine Wirkung auf obige Reactionsfarben aus; ſie röthen weder die blaue Lakmustinctur, noch bläuen ſie die durch wenig Säure geröthete Lakmustinctur. Man nennt dieſe Körper: indifferente oder neutrale gegen die Reactionsfarben. Sehr viele Salze zeigen dieſe Eigenſchaft;

die Reactionen, welche die Säure und die Baſis, woraus ſie beſtehen, auf die Pflanzenfarben ausüben, haben ſich vollkommen neutraliſirt; man nennt dieſe Salze: neutral gegen Reactionsfarben. Dieſer Zuſtand der Neutralität hängt ab von der relativen Stärke der Säuren und der Baſen. Eine ſehr ſtarke Baſis kann durch ein ſchwache Säure niemals vollſtändig neutraliſirt werden, in Bezug auf ihre Wirkung auf Reactionsfarben. Eben ſo wenig kann eine ſchwache Baſis vollſtändig die ſaure Reaction einer ſehr kräftigen Säure gegen dieſe Reagentien aufheben. Auch begreift man leicht, daß ein Salz, was ſich gegen eine gewiſſe Reactionsfarbe neutral verhält, ſich als ſauer oder baſiſch gegen ein anderes empfindlicheres Reagens zeigen kann.

Es giebt Körper, welche ſich gegen ſehr ſtarke Baſen als Säuren verhalten können, und gegen ſehr kräftige Säuren, wie Baſen. Man erſieht hieraus, daß der Begriff von Säuren und Baſen kein abſoluter iſt, ſondern nur ein relativer, weil derſelbe Körper ſich, je nach den Umſtänden, bald als Säure, bald als Baſis, verhalten kann.

§ 44. Der Sauerſtoff iſt von allen einfachen Körpern der, welcher am meiſten in der Natur verbreitet iſt, und die größte Zahl von wichtigen Verbindungen bildet. Seine Verbindungen ſind auch von den Chemikern zuerſt ſorgfältig ſtudirt. Die Folge davon war, daß die Gelehrten, welche das Syſtem unſerer Nomenclatur begründeten, auf dieſen Körper dabei vorzüglich ihr Augenmerk richteten. Man kann ſelbſt ſagen, daß gerade die ausſchließende Wichtigkeit, welche ſie dem Sauerſtoff beilegten, ihr Syſtem mangelhaft gemacht hat.

Die Verbindungen, welche der Sauerſtoff mit den übrigen einfachen Körpern bildet, ſind entweder Säuren, oder Baſen, oder indifferente Körper. Den baſiſchen und den indifferenten Körpern hat man den Namen: Oxyde, gegeben; die ſauren hat man: Sauerſtoffſäuren, oder einfach Säuren, genannt.

Eiſen, Kupfer, Blei, bilden mit Sauerſtoff baſiſche Verbindungen, die man Eiſenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd nennt.

Der Kohlenſtoff bildet mit dem Sauerſtoff eine indifferente Verbindung, die man Kohlenoxyd nennt.

§ 45. Zur Zeit, wo man die Regeln für unſere Nomenclatur aufſtellte, glaubte man, daß ein und derſelbe Körper durch Verbindung mit Sauerſtoff, nicht mehr als zwei ſaure Verbindungen bilden könnte. Um ſie zu bezeichnen, ſetzte man vor das Wort: Säure, den unveränderten Namen des mit Sauerſtoff verbundenen Körpers, wenn man die Verbindung bezeichnen wollte, welche den meiſten Sauerſtoff enthält; um die zweite Verbindung deſſelben Körpers mit weniger Sauerſtoff zu bezeichnen, bildete man aus dem Namen des mit Sauerſtoff verbundenen Körpers, durch Anſetzung der Endung: ige, ein Adjectiv, welches zu: Säure, geſetzt wurde. So nannte man von den beiden damals bekannten Sauerſtoffverbindungen des Schwefels die, welche den meiſten Sauerſtoff enthält: Schwefelſäure; die mit weniger Sauerſtoff: ſchweflige Säure.

Bei der Bildung der lateiniſchen Benennungen verfuhr man ſo: zu acidum wurde ein Adjectiv geſetzt, welches als Stamm den Namen des mit Sauerſtoff verbundenen Körpers enthielt; dieſem Stamme wurde eine adjectiviſche Endung gegeben, die nun für die ſauerſtoffreichſte Verbindung icum war, und für die ſauerſtoffärmere: osum; z. B. acidum sulſuricum und acidum sulſurosum. Dieſer lateiniſchen Nomenclatur ſchließt ſich die franzöſiſche und engliſche ganz an.

Später entdeckte man zwei neue Säuren, die aus Schwefel und Sauerſtoff beſtehen, von denen die eine weniger Sauerſtoff enthielt, als die ſchweflige Säure, die andere aber mehr davon, als dieſe, doch weniger als die Schwefelſäure. Die für die Benennung der Säuren aufgeſtellte allgemeine Regel bedurfte alſo einer Modification. Man kam überein, den Namen für die Säure, welche noch weniger Sauerſtoff, als die ſchwefelige Säure, enthält, dadurch zu bilden, daß man vor das Adjectiv: ſchwefelige, noch das Wort: unter, ſetzte; die Säure hieß alſo: Unterſchweflige Säure; analog war die lateiniſche Bildungsweiſe, indem man das griechiſche Wort: ὑπὸ vor sulſurosum ſetzte; alſo acidum hyposulſurosum. Auf gleiche Weiſe bildete man den Namen für die

andere entdeckte Säure, deren Sauerſtoffgehalt zwiſchen dem der Schwefelſäure und dem der ſchwefligen Säure lag; man nannte ſie: Unterſchwefelſäure, acidum hyposulfuricum.

So hatte man zwar für den Augenblick nachgeholfen, aber die Schwierigkeit war nur umgangen, nicht gehoben. In den letzten Jahren hat ſich die Zahl der bekannten Schwefelſäuren durch vier neu hinzugekommene verdoppelt, und wir haben jetzt noch weniger Grund, als früher, die Reihe als geſchloſſen zu betrachten. So iſt man zur Ueberzeugung gelangt, daß das bisherige Nomenclaturſyſtem hier nothwendig einer Reform bedürfe; jedoch iſt man noch nicht darüber einig, wie dies auszuführen ſei.

Wir kennen fünf Sauerſtoffverbingungen des Chlors; vier von ihnen wurden nach den eben entwickelten Regeln genannt: unterchlorige Säure, chlorige Säure, Unterchlorſäure, Chlorſäure. Acidum hypochlorosum, chlorosum, hypochloricum, chloricum.

Eine fünfte Verbindung, ſpäter als die Chlorſäure entdeckt, enthält mehr Sauerſtoff, als dieſe letztere. Bei ſtrenger Befolgung der aufgeſtellten Regeln hätte man nun dieſe neue Säure: Chlorſäure nennen müſſen, und der bisher und bis jetzt ſo genannten Säure dieſen Namen nehmen müſſen. Man begreift nun aber leicht, was für bedeutende Unannehmlichkeiten dieſe Vertauſchungen der Namen bringen würden; nothwendig würden ſie viel Verwirrung in der Wiſſenſchaft herbeiführen, zahlreich würden die dadurch veranlaßten Irrthümer ſein. Man iſt der Schwierigkeit dadurch ausgewichen, daß man der ſauerſtoffreichſten Säure des Chlors den Namen: Ueberchlorſäure, acidum hyperchloricum (oder auch wohl kurz perchloricum) gab. So haben denn die fünf Sauerſtoffverbindungen des Chlors, geordnet nach dem zunehmenden Gehalt an Sauerſtoff, folgende Namen:

Unterchlorige Säure,	Acidum hypochlorosum;
Chlorige Säure,	Acidum chlorosum;
Unterchlorſäure,	Acidum hypochloricum;
Chlorſäure,	Acidum chloricum;
Ueberchlorſäure,	Acidum hyperchloricum.

Dies ſind die Regeln für die Benennung der Sauerſtoffſäuren, bei denen die Chemiker bisher ſtehen geblieben ſind. Die angeführten Beiſpiele und die daran geknüpften Bemerkungen reichen hin, um zu zeigen, wie unzureichend und wie mangelhaft dieſe Regeln ſind, wie ſehr noch ſtets zu wünſchen iſt, daß man ſie bald mit dem gegenwärtigen Zuſtande unſerer Kenntniſſe in Einklang ſetzen möge.

Wenn ſich ein Körper mit Sauerſtoff verbindet, ſo bildet er oft mehrere verſchiedene baſiſche oder indifferente Verbindungen; dieſe ſind, wie bereits oben angeführt iſt, die Oxyde. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Sauerſtoffgehalte in dieſen Oxyden, wenn wir dieſelben auf eine in allen dieſen Verbindungen gleich große Quantität des, mit dem Sauerſtoff verbundenen, Körpers beziehen, unter ſich in ſehr einfachen Verhältniſſen ſtehn, z. B. wie $1 : 3/2 : 2 : 3 : 4$.

Bildet ein Körper mit dem Sauerſtoff nur eine baſiſche oder indifferente Verbindung, ſo bildet man den Namen für dieſelbe einfach durch Verbindung des Wortes: Oxyd, mit dem Namen des andern Körpers, z. B. Kohlenoxyd. Wenn aber ein Körper durch Verbindung mit Sauerſtoff mehrere Verbindungsſtufen, Oxydationsſtufen, von baſiſcher oder indifferenter Natur, zeigt, ſo nennt man die Verbindung, welche den wenigſten Sauerſtoff enthält, oder wie man ſagt, die niedrigſte Oxydationsſtufe: das Oxydul eines Körpers; während diejenige, welche mehr Sauerſtoff enthält, dann das Oxyd deſſelben genannt wird. Für manche Oxyde, in denen drei Atome Sauerſtoff mit zwei Atomen eines anderen Körpers verbunden ſind, bedient man ſich zu deren Benennung des Wortes: Sesquioxyd. Diejenigen Oxyde, welche ſich nicht direkt mit Säuren zu Salzen verbinden können, ſondern zuvor einen Theil ihres Sauerſtoffs abgeben müſſen, alſo gleichſam überflüſſigen Sauerſtoff enthalten, nennt man Hyperoxyde, z. B. Manganhyperoxyd. In der franzöſiſchen und engliſchen Nomenclatur, zum Theil auch in der lateiniſchen, bedient man ſich der Benennungen: Protoxyd (für die niedrigſte Oxydationsſtufe), Sesquioxyd, Deutoxyd oder auch Bioxyd, Tritoxyd, Quadroxyd, für die höheren.

So bildet das Mangan mit dem Sauerſtoff drei Oxyde, in denen

ſich die, mit der nämlichen Menge Mangan verbundenen Sauerſtoffmengen unter einander verhalten, wie 1 : $^3/_2$: 2.

Das Oxyd, welches den wenigſten Sauerſtoff enthält, heißt: Manganoxydul; dieſem zunächſt ſteht das Manganoxyd, welches, da es auf dieſelbe Menge Mangan anderthalb mal ſo viel Sauerſtoff enthält, als das Oxydul, eigentlich Sesquioxyd heißen müßte; das nun folgende dritte Oxyd, doppelt ſo viel Sauerſtoff, als das Oxydul, enthaltend, heißt: Manganhyperoxyd, oder auch Manganſuperoxyd; ſchon oben wurde angeführt, daß die Hyperoxyde ſich nicht mit Säuren zu Salzen verbinden können; kocht man nämlich dies Manganhyperoxyd mit hinreichender Schwefelſäure, ſo ſieht man daſſelbe allmählig verſchwinden, indem es aufgelöſt wird; dies findet aber gleichzeitig mit einer gasförmigen Entwickelung der Hälfte des im Maganhyperoxyd enthaltenen Sauerſtoffs ſtatt, ſo daß die in der Schwefelſäure gelöſte Oxydationsſtufe des Mangans das Manganoxydul iſt.

Die bei der Bildung der Namen der Säuren gebräuchliche Weiſe iſt auch für die lateiniſche Benennung der Oxyde eingeführt; ſo heißt das Manganoxydul: Oxydum manganosum, und das Manganoxyd: Oxydum manganicum. Wie wir bei den Säuren geſehen haben, bietet jedoch dieſe Art der Benennung große Schwierigkeiten und Anlaß zu Verwirrungen oder zu Inconſequenzen, wenn für ſpäter entdeckte Oxydationsſtufen Namen geſchaffen werden müſſen.

§ 46. Sehr einfach iſt die Regel der Namenbildung für die durch Verbindung der Sauerſtoffſäuren mit Oxyden gebildeten Salze. Man ſetzt zu dem Namen des Oxydes ein vom Namen der Säure abgeleitetes Beiwort, z. B. ſchwefelſaures Manganoxydul, unterſchwefligſaures Zinkoxyd.

In der lateiniſchen Nomenclatur (ſo wie in der franzöſiſchen und engliſchen) bildet man aus dem Namen der Säure ein Hauptwort, welches die ganze Gattung ſämmtlicher Salze derſelben Säure bezeichnet, z. B. ein überchlorſaures Salz: Hyperchloras; ein chlorſaures Salz: Chloras; ein chlorigſaures Salz: Chloris; ein unterchlorigſaures Salz: Hypochloris; analog gebildet ſind die Namen: Sulfas, Phosphas, Nitras; Sulfis, Phosphis, Nitris u. ſ. w.

Um nun die mit der Säure verbundene Baſis im Namen des Salzes, zu bezeichnen, ſetzt man zu obigem, von der Säure abgeleiteten Gattungsnamen adjektiviſch den Namen des Oxydes, z. B. Sulfas manganosus, Phosphas ferricus, Hypochloris calcicus. Man ſchreibt auch wohl, doch ſelten, ſtatt deſſen: Sulfas protoxydi manganii, Phosphas sesquioxydi ferri u. ſ. w.

Man hat jene lateiniſche Benennungsweiſe der Salze auch ins Deutſche einzuführen verſucht, indem man hinter den Namen des Oxydes das Wort ſetzt, welches im lateiniſchen Namen des Salzes die Säure bezeichnet; z. B. Eiſenoxydul-Sulfat. Da im Deutſchen aber die Namen ſehr vieler Säuren ganz anders lauten, als die lateiniſchen Wörter, welche die Salze einer Säure bezeichnen, ſo würden wir oft im Namen des Salzes vom deutſchen Namen der Säure nichts wiederfinden, was doch gerade erſtrebt wird.

Oft verbindet ſich eine Säure mit einer Baſis in mehreren Verhältniſſen; vergleicht man in dieſen verſchiedenen Verbindungen die Mengen von Säure, welche in ihnen mit einer gleich großen Menge der Baſis verbunden ſind, ſo findet man unter denſelben ſehr einfache Verhältniſſe, wie: $1 : {}^{3}/_{2} : 2 : 3$ oder $1 : {}^{1}/_{2} : {}^{1}/_{4}$ oder $1 : {}^{2}/_{3} : {}^{1}/_{3}$. Man betrachtet eine von dieſen Verbindungen als die neutrale, womit indeſſen nicht immer geſagt iſt, daß nun dieſe Verbindung ſich neutral gegen Pflanzenfarben zeigen müſſe; diejenigen Verbindungen, welche mehr Säure enthalten, als die neutrale, heißen ſaure Salze, die aber, welche weniger enthalten, heißen baſiſche Salze, und um ſie näher zu bezeichnen, ſetzt man vor den Namen des Salzes noch das Verhältniß, in welchem die Säuremenge des zu bezeichnenden Salzes zu der Säuremenge im neutralen Salze ſteht, z. B. zweifach ſchwefelſaures Natriumoxyd; drittel eſſigſaures Bleioxyd. In der lateiniſchen Nomenclatur verfährt man ſo: bei ſauren Salzen ſetzt man dem von der Säure abgeleiteten Gattungsnamen vor, wie viel mal mehr Säure in dem zu bezeichnenden ſauren Salze enthalten iſt, als im neutralen, z. B. Bi-tartras kalicus, Sesqui-carbonas natricus; um ein baſiſches Salz zu bezeichnen, ſetzt man den Ausdruck des Verhältniſſes, zwiſchen der Menge der Baſis im baſiſchen und im neutralen Salze,

vor das Wort, welches die Baſis angiebt, z. B. Acetas triplumbicus.

Oft verbinden ſich auch noch zwei Salze von gleicher Säure, doch ungleicher Baſis mit einander nach feſten Verhältniſſen; die ſo gebildeten zuſammengeſetzten Salze nennt man: Doppelſalze; ſo iſt z. B. der Alaun ein Doppelſalz aus ſchwefelſaurem Kaliumoxyd und ſchwefelſaurem Aluminiumoxyd.

§ 47. Das Waſſer iſt ein zuſammengeſetzter Körper, welcher gegen ſtarke Baſen oft die Rolle einer Säure ſpielt, gegen ſtarke Säure aber die einer Baſis. In beiden Fällen muß man die dann gebildeten Verbindungen als wirkliche Salze betrachten; diejenigen von ihnen, worin das Waſſer als Säure auftritt, nennt man: Hydrate (während man ſie im Deutſchen, wollte man conſequent ſein, waſſerſaure Salze nennen müßte) z. B. Eiſenoxydulhydrat; Eiſenoxydhydrat. Die Salze, worin das Waſſer als Baſis auftritt, ſollten im Allgemeinen heißen: Waſſerſtoffoxyd-Salze, und in beſonderen Fällen z. B. ſchwefelſaures Waſſerſtoffoxyd oder Waſſer; phosphorſaures Waſſer. Da man erſt ſpäter die Bedeutung dieſes Waſſers in ſolchen Verbindungen erkannt hat, ſo exiſtirt hier nun noch immer eine Ausnahme von den allgemeinen Regeln der Nomenclatur, indem man auch dieſe Verbindungen Hydrate nennt. Um dann die verſchiedenen Verbindungen zu bezeichnen, welche hier eben ſo wie bei den anderen Salzen vorkommen, vorzüglich baſiſche Salze, in denen ſich die Mengen der Baſis, des Waſſers, verhalten, wie 1 : 2 : 3, ſchreibt man z. B. erſtes, zweites, drittes Schwefelſäurehydrat; während ſie eigentlich heißen müßten: einfach, halb, drittel ſchwefelſaures Waſſer. Man benennt dieſe Verbindungen auch wohl nach folgender Art: einfach, zweifach, dreifach gewäſſerte Säure u. ſ. w.

§ 48. Für die Verbindungen der Metalle unter einander hat man den ſchon früher in den Künſten gebräuchlichen Namen: Legirungen, beibehalten. Für die Legirungen des Queckſilbers mit anderen Metallen gebraucht man die beſondere Benennung: Amalgame; man nennt z. B. eine Legirung von Silber und Queckſilber: Silberamalgam.

§ 49. Um die Namen für die Verbindungen der Metalloide

mit den Metallen zu bilden, verfährt man noch höchſt verſchieden und ohne allgemeine Regel.

So wie aus der Verbindung des Sauerſtoffs mit den übrigen Metalloiden und mit den Metallen Körper entſtehen, die ſich gegen einander, bald wie Säuren uud Baſen, bald aber indifferent verhalten, ſo bildet auch der Schwefel mit den übrigen einfachen Körpern Verbindungen, die ſich gegen einander entweder indifferent verhalten, oder ſich unter einander verbinden können, wie Säuren und Baſen; nennen wir die aus der Verbindung zweier Sauerſtoffverbindungen hervorgehenden Salze: Sauerſtoffſalze, ſo können wir die durch Verbindung zweier Schwefelverbindungen gebildeten: Schwefelſalze, nennen. So wie wir oben ein Sauerſtoffſalz aus einer Sauerſtoffſäure und einer Sauerſtoffbaſis gebildet betrachteten, ſo würden wir hier, in den Schwefelſalzen, Schwefelbaſen und Schwefelſäuren unterſcheiden, wenn nicht der letzte Name bereits an eine Sauerſtoffſäure des Schwefels vergeben wäre; man hat deshalb die Schwefelverbindungen, welche in den Schwefelſalzen die Rolle des elektronegativen Beſtandtheils ſpielen, Sulfoſäuren genannt; allgemeiner iſt aber dafür der Name: Sulfid (Sulfidum) angenommen. Man findet im Allgemeinen, daß die proportional zuſammengeſetzten Verbindungen der Körper mit Sauerſtoff und die mit Schwefel analoger Natur ſind; z. B. 1 Atom Natrium giebt mit 1 Atom Sauerſtoff eine kräftige Sauerſtoffbaſis, mit 1 Atom Schwefel bildet es eine kräftige Schwefelbaſis; 2 Atome Antimon geben, mit 5 Atomen Sauerſtoff verbunden, die Antimonſäure, welche mit dem Natriumoxyd antimonſaures Natriumoxyd bildet; treten nun 5 Atome Schwefel ſtatt 5 Atome Sauerſtoff zum Antimon, ſo bildet ſich Antimonſulfid, was ſich wie eine Säure mit dem Schwefelnatrium zu einem Schwefelſalze verbindet.

Was nun die Benennung dieſer Körper betrifft, ſo iſt dieſe folgende: während ſie im Lateiniſchen der Nomenclatur der Sauerſtoffſalze ſehr analog iſt, fehlen uns im Deutſchen dafür bisher zum Theil die paſſenden Benennungen. Um die baſiſchen Schwefelverbindungen zu bezeichnen, ſetzt man nur vor den Namen des Metalls das Wort: Schwefel; exiſtiren verſchiedene Verbindungen

6*

deſſelben Metalls mit Schwefel, ſo ſetzt man noch den Ausdruck des Vielfachen des Schwefelgehalts (verglichen mit der niedrigſten Schwefelungsſtufe) hinzu; z. B. Einfach-Schwefeleiſen, Anderthalb-Schwefeleiſen. Die Benennungen der Sulfide werden ganz nach der bei den Sauerſtoffſäuren gebräuchlichen Weiſe gebildet; bildet ein Körper mit Schwefel nur ein Sulfid, ſo hängt man einfach ſeinem Namen das Wort: Sulfid an, z. B. Kohlenſulfid, Waſſerſtoffſulfid; bildet derſelbe Körper aber mit verſchiedenen Mengen von Schwefel verſchiedene Sulfide, ſo bildet man deren Namen wie bei den Sauerſtoffſäuren, nur vertauſcht man das Wort Säure mit Sulfid, z. B. Antimonſulfid, antimoniges Sulfid. Die Namen der Schwefelſalze ſetzt man ſo zuſammen, daß man zuerſt das Metall nennt, welches in der Schwefelbaſis enthalten iſt, und nun den in der lateiniſchen Nomenclatur für das Salz der dem Sulfide entſprechenden Sauerſtoffſäure gebräuchlichen Namen hinzuſetzt, vor welchen man jedoch zur Unterſcheidung des Schwefelſalzes vom Sauerſtoffſalze das Wort: sulfo– ſetzt; z. B. heißt das Schwefelſalz aus Schwefelnatrium und Antimonſulfid: Natriumſulfantimoniat; dagegen bildet Schwefelnatrium mit antimonigem Sulfid: Natriumſulfantimonit.

Aehnlich den Sauerſtoff- und den Schwefel-Verbindungen verhalten ſich die entſprechenden Selen- und Tellurverbindungen; auch iſt die für dieſelben angewandte Nomenclatur der für die Schwefelverbindungen feſtgeſtellten analog.

Man hat die vier einfachen Körper: Sauerſtoff, Schwefel, Selen und Tellur, corpora amphigenia genannt, d. h. Körper, welche beides erzeugen, weil ſie ſowohl Baſen als Säuren bilden mit anderen Subſtanzen; die aus je zwei ihrer Verbindungen gebildeten Salze haben daher den Namen: Amphidſalze.

Eine zweite Gruppe von 4 Metalloiden, nämlich von: Chlor, Brom, Jod und Fluor, enthält die Salzbilder, corpora halogenia welche ihren Namen darum erhalten haben, weil ſie durch Verbindung mit Metallen Salze bilden, welche zur Unterſcheidung von den Amphidſalzen: Haloide (von ἅλς Salz, εἶδος Geſtalt, Form) oder auch wohl Haloidſalze genannt werden. Die zwiſchen den Verbindungen der Salzbilder mit den Metallen und denen des

Sauerſtoffs mit denſelben häufig ſtattfindende Analogie wird auch in der Nomenclatur ausgedrückt. Metalle, die nur ein baſiſches Oxyd haben, zeigen, dem entſprechend, mit einem Salzbilder auch nur eine Haloidverbindung; z. B. Chlornatrium, Bromnatrium u. ſ. w. Hat aber ein Metall mehrere baſiſche Oxyde, ſo giebt es auch mehrere den Oxyden proportional zuſammengeſetzte Haloide. So entſpricht dem Manganoxydul ein Manganchlorür, dem Manganoxyde ein Manganchlorid, dem Manganſuperoxyde ein Manganſuperchlorid. (Freilich ſind uns bis jetzt noch lange nicht alle die entſprechenden Verbindungsſtufen bekannt, doch müſſen wir, für die baſiſchen Oxyde, entſprechende Haloide, als exiſtirend, anerkennen.) — Wie ſchon aus obigem Beiſpiele ſich ergiebt, geben wir der dem Oxydule entſprechenden Haloidverbindung die Endung: „ür"; alſo Bromür, Jodür, Fluorür; der dem Oxyde entſprechenden die Endung: „id"; alſo Chlorid, Jodid, Fluorid.

Mehrere Haloide können ſich mit den Oxyden der in ihnen enthaltenen Matalle verbinden, ſolche Verbindungen heißen: Oxyhaloide; z. B. heißt die Verbindung von Chlorblei mit Bleioxyd: Bleioxychlorid.

In der lateiniſchen Nomenclatur bezeichnet man die Haloide ganz analog den Oxyden, indem man ſtatt Oxydum ein Wort ſetzt, welches aus dem Namen des Salzbilders mit der Endung: etum gebildet wird; z. B. Chloretum hydrargyrosum, Jodetum hydrargyricum.

Da, wo die Salzbilder mit anderen Metalloiden mehrere Verbindungen in verſchiedenen Verhältniſſen bilden, bezeichnet man dieſelben analog den Haloiden; z. B. Phosphorchlorid, Atimonchlorür.

Eine beſondere Benennung haben noch die Verbindungen des Arſeniks und des Antimons mit den Metallen erhalten, nämlich Arſenide und Antimonide.

Chemiſche Zeichen und Formeln.

§ 54. Wir haben oben (§ 42) in der Liſte der jetzt bekannten einfachen Körper bereits das Zeichen oder das Symbol

für jeden einzelnen derſelben beigeſetzt. Wir müſſen nun aber mit dieſem Symbol noch mehr verbinden, als den Gedanken an die Natur des bezeichneten Körpers; wir wollen nun auch feſtſetzen, daß ein ſolches Zeichen eine beſtimmte wägbare Menge des Körpers ausdrücken ſoll; dieſer beſtimmten Menge wollen wir den Namen: chemiſches Aequivalent des Körpers, beilegen. Es iſt nicht möglich, ſchon hier den Begriff der chemiſchen Aequivalente klar und faßlich zu entwickeln; wir werden allmählig dieſe Begriffe feſtſtellen, in dem Maaße, wie wir in der Betrachtung der verſchiedenen zuſammengeſetzten Körper vorſchreiten.

Für den Augenblick müſſen wir uns darauf beſchränken, zu zeigen, wie man mit Hülfe der oben für die einfachen Körper angenommenen Zeichen, Formeln bilden kann, welche die Zuſammenſetzung von Verbindungen darſtellen. Dieſe ſogenannten chemiſchen Formeln ſind ſehr nützlich, wenn man die, bei der Einwirkung mehrerer Körper auf einander ſtattfindenden Zerſetzungen und Umbildungen bildlich darſtellen will; wir wollen ſie deshalb, vom Anfang unſeres Studiums an, benutzen. So wie wir weiter vorſchreiten, werden wir mehr und mehr Schärfe und Genauigkeit in dieſe Bezeichnungen bringen, beſſer als dies jetzt ſchon geſchehen kann.

Die Formeln der binären Verbindungen werden gebildet, indem man die Zeichen der, in die Verbindung eingehenden, einfachen Körper nach einander folgen läßt. Nach allgemeiner Uebereinkunft ſtellt man das Zeichen des elektropoſitiven Elements voran. Wenn ein elektropoſitiver Körper R mit ein und demſelben elektronegativen Körper O mehrere Verbindungen bildet, ſo hat für dieſen Fall die Erfahrung gelehrt: wenn man die Zuſammenſetzung dieſer verſchiedenen Verbindungen auf daſſelbe Gewicht des elektropoſitiven Körpers berechnet, ſo ſtehen die wägbaren Mengen des elektronegativen Körpers unter einander in ſehr einfachen rationalen Verhältniſſen; z. B. wie die Zahlen: 1, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, $^7/_2$, u. ſ. w. Derjenigen Verbindung, welche am wenigſten Sauerſtoff enthält, giebt man die Formel RO, den andern Verbindungen die Formeln: R^2O^3, RO^2, R^2O^5, RO^3, R^2O^7, u. ſ. w.

So bildet das Mangan mit Sauerſtoff fünf Verbindungen, von denen die beiden erſten baſiſche Oxyde ſind, die dritte ein indifferentes Oxyd, die beiden letzten ſauerſtoffreichſten ſind Säuren. Man giebt dieſen Verbindungen folgende Formeln:

Manganoxydul . . . . $Mn\,O$
Manganoxyd . . . . Mn^2O^3
Manganhyperoxyd . . . . $Mn\,O^2$
Manganſäure . . . . $Mn\,O^3$
Uebermanganſäure . . . . Mn^2O^7

In dieſen Formeln deuten die Zeichen Mn und O nicht bloß die Natur der beiden Körper an; ſondern ſie ſind auch der Ausdruck beſtimmter und conſtanter Gewichtsmengen.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerſtoff acht Verbindungen, ſämmtlich Säuren. Bringt man die Zuſammenſetzung derſelben auf dieſelbe Gewichtsmenge Schwefel, ſo verhalten ſich die Gewichtsmengen von Sauerſtoff in dieſen Verbindungen unter einander wie die Zahlen 1, 1, $^6/_5$, $^5/_4$, $^5/_3$ 2, $^5/_2$, 3.

Wir finden in dieſer Reihe zweimal die Zahl 1, d. h. es enthalten zwei verſchiedene Säuren des Schwefels auf ein gleiches Gewicht Schwefel gleichviel Sauerſtoff, und dennoch ſind dieſe beiden Verbindungen zwei völlig verſchiedene Subſtanzen. Man nennt ſolche Körper, die bei gleicher Zuſammenſetzung ſich dennoch durch die Geſammtheit ihrer Eigenſchaften als verſchiedene Körper darſtellen: iſomere Körper. Aus ſpäter anzugebenden Gründen müſſen wir annehmen, daß ein Atom der einen Säure aus 2 Atomen Schwefel und 2 Atomen Sauerſtoff beſteht, während 1 Atom der andern aus 5 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerſtoff beſteht. Die Formeln der acht bis jetzt bekannten Säuren des Schwefels ſind demnach, wenn wir ſie nach dem zunehmenden Gehalte an Sauerſtoff ordnen, folgende:

1. Dithionige Säure . . . . S^2O^2
2. Pentathionſäure . . . . S^5O^5
3. noch nicht benannt . . . . S^5O^6
4. Tetrathionſäure . . . . S^4O^5
5. Trithionſäure . . . . S^3O^5
6. Monothionige Säure . . . . . . $S\,O^2$

7. Dithionſäure . . . . S^2O^5
8. Monothionſäure . . . . $S\,O^3$

Will man die Formel eines Salzes bilden, ſo ſchreibt man voran das Zeichen der Baſis und danach das der Säure; zwiſchen beide ſetzt man das Additionszeichen „$+$". So iſt z. B. die Formel des ſchwefelſauren Manganoxyduls: $MnO + SO^3$.

Sind aber Säure oder Baſis in einem Salze nicht nach einfachen Aequivalenten, ſondern nach mehreren mit einander verbunden, ſo ſetzt man vor die Baſis oder vor die Säure, welche nach mehreren Aequivalenten in die Zuſammenſetzung des Salzes eingeht, die Zahl, welche angiebt, wieviel deren vorhanden ſind. So erfordert z. B. die durch Mn^2O^3 ausgedrückte Gewichtsmenge von Manganoxyd von Schwefelſäure, um damit ſchwefelſaures Manganoxyd zu bilden, eine Gewichtsmenge, welche durch 3 mal SO^3 ausgedrückt wird. Die Formel des Salzes wird alſo ſo geſchrieben:

$$Mn^2O^3 + 3SO^3.$$

Die Formel $PbO + NO^5$ bezeichnet neutrales ſalpeterſaures Bleioxyd, die Formel: $2\,PbO + NO^5$ bezeichnet ein baſiſch ſalpeterſaures Bleioxyd, welches, mit dem neutralen verglichen, auf dieſelbe Menge Salpeterſäure eine doppelt ſo große Menge Bleioxyd enthält.

Die Formel $PbO + NO^5$ bezeichnet eine beſtimmte Gewichtsmenge neutrales ſalpeterſaures Bleioxyd; um die doppelte Menge davon zu bezeichnen ſchreibt man $2\,(PbO + NO^5)$.

Wie wir oben (§. 40) geſehen haben, kann in einem neutralen Salze ein Theil der Baſis durch eine äquivalente Menge einer andern Baſe, welche der erſten iſomorph iſt, vertreten werden. Als Beiſpiel führten wir mehrere natürlich vorkommende kohlenſaure Salze an, die in Rhomboëdern kryſtalliſiren, welche von denen des kohlenſauren Kalks nur ſehr wenig abweichen; auch wurde dabei bemerkt, daß dieſe kohlenſauren Salze chemiſch vom kohlenſauren Kalk nur dadurch verſchieden ſind, daß ein mehr oder weniger beträchtlicher Theil des kohlenſauren Kalks in ihnen erſetzt iſt durch die iſomorphen kohlenſauren Salze von Mag-

neſia, Eiſenoxydul und Manganoxydul. Die Formel eines ſo zuſammengeſetzten kohlenſauren Salzes iſt folgende:

$$(CaO, MgO, FeO, MnO) + CO^2.$$

Das hier Gegebene über chemiſche Bezeichnungen und Formeln mag für jetzt genügen; ſpäter werden wir, ſobald ſich die paſſenden Gelegenheiten darbieten, die nöthigen Ergänzungen dazu geben.

Eintheilung der einfachen Körper in Metalloide und Metalle.

§. 55. Die Chemiker ſind allgemein einverſtanden darüber, daß man die einfachen Körper einzutheilen hat in: Metalloide (von *μέταλλον*, Metall und *εἶδος*, Geſtalt, Form) und in Metalle. Es iſt aber ſehr ſchwierig geworden, die Charaktere genau zu bezeichnen, worauf ſich dieſe Eintheilung gründet.

Die Metalle ſind undurchſichtig, beſitzen einen eigenthümlichen Glanz, den man Metallglanz nennt. Sie ſind gute Leiter der Wärme und der Elektricität. Die Metalloide zeigen dieſe Eigenſchaften nicht in demſelben Grade.

Dieſe Eintheilung ſtützt ſich nicht auf Eigenſchaften, die abſolut ſind, wir finden ſie nur mehr oder weniger bei den verſchiedenen einfachen Körpern entwickelt. Deshalb wird dieſe Eintheilungsweiſe ſchwankend in Bezug auf einige einfache Körper, die man mit gleichem Rechte zu den Metalloiden wie zu den Metallen rechnen kann. So nähert ſich das Arſenik durch viele ſeiner chemiſchen Eigenſchaften dem Phosphor, welchen alle Chemiker zu den Metalloiden zählen, doch beſitzt es einen eben ſo ſtarken Metallglanz, wie viele Metalle. Der Kohlenſtoff erſcheint uns in verſchiedenen Zuſtänden; bisweilen zeigt er keinen der von uns den Metallen zugeſchriebenen Charaktere: er hat dann keinen Metallglanz; iſt ein ſchlechter Leiter für Wärme und Electricität; manchmal dagegen zeigt er einige der metalliſchen Charaktere; ſo beſitzt er im Zuſtande des Graphits einen ſehr deutlichen Metallglanz; in dem Zuſtande der Kohle iſt er, als ſtark erhitzte Holzkohle, ein recht guter Leiter der Electricität.

Die Eigenſchaft, Wärme und Electricität gut zu leiten, kommt, im hohen Grade, nur den Metallen zu, welche man bis jetzt in zuſammenhängendem Zuſtande erhalten hat, entweder mittelſt der großen Schmelzbarkeit dieſer Metalle, oder mit Hülfe ihrer Dehnbarkeit, oder mittelſt der Leichtigkeit, womit ſie ſich zuſammenſchweißen laſſen. Viele Metalle hat man aber bisher nur in Form von Pulver erhalten, und ſie zeigen dann nur unbedeutende Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität.

In den binären Verbindungen zwiſchen Metallen und Metalloiden, treten die Metalloide ſtets als der elektronegative Beſtandtheil der Verbindungen auf.

Die Metalle und die Metalloide verbinden ſich mit Sauerſtoff. Die Verbindungen der Metalle mit Sauerſtoff ſtellen ſich meiſtens als elektropoſitive Oxyde dar, welche die Rolle von Baſen ſpielen; und zwar ſind dies im Allgemeinen die an Sauerſtoff ärmſten Verbindungen; einige, mehr Sauerſtoff enthaltende, verhalten ſich wie indifferente Oxyde; endlich ſind die am höchſten oxydirten d. h. Sauerſtoff im höchſten Verhältniß enthaltenden Verbindungen der Metalle oft Säuren, welche mit baſiſchen Oxyden oft wirkliche Salze bilden.

Die Metalloide bilden bei ihrer Vereinigung mit Sauerſtoff im Allgemeinen, indifferente Oxyde oder ſaure Verbindungen. Einige dieſer Verbindungen verhalten ſich aber gegen ſtarke Säuren, wie Baſen, wenn auch freilich wie ſehr ſchwache Baſen; aber eben dieſelben Verbindungen ſpielen gegen kräftige Baſen die Rollen von ſchwachen Säuren.

Man ſieht daraus, wie ſehr wir oben berechtigt waren zu ſagen, daß die Charaktere, auf welche man ſich ſtützt bei der Eintheilung der einfachen Körper in Metalloide und Metalle, ſchwankend und unſicher ſind, auch wird es leicht begreiflich, daß die Entſcheidung oft ſehr ſchwierig wird, ob man gewiſſe einfache Körper zu den Metalloiden oder zu den Metallen zählen ſoll, indem dieſe Körper ſich durch einige ihrer Charaktere den Metallen, durch andere den Metalloiden nähern.

Wir werden dennoch dieſe Eintheilung beibehalten, weil ſie für das Studium bequem und von den Chemikern faſt allgemein

angenommen iſt. Wir werden als Metalloide die fünfzehn folgenden einfachen Körper betrachten.*)

1.	Sauerſtoff	O
2.	Waſſerſtoff	H
3.	Stickſtoff	N
4.	Chlor	Cl
5.	Brom	Br
6.	Jod	I
7.	Fluor	F
8.	Schwefel	S
9.	Selen	Se
10.	Tellur	Te
11.	Phosphor	P
12.	Arſenik	As
13.	Kohlenſtoff	C
14.	Bor	B
15.	Kieſel	Si

Die beim Studium der Körper befolgte Ordnung.

§. 56. Wir wollen die Betrachtung der Körper mit den Metalloiden beginnen. Nach jedem einfachen Körper werden wir zu den Verbindungen derſelben mit den vorhergehenden bereits ſtudirten einfachen Körpern übergehen. Nur bei den zahlreichen Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Sauerſtoff, Waſſerſtoff und Stickſtoff werden wir von dieſer Regel abweichen, und deren Studium zuletzt in einem beſonderen Theile, in der organiſchen Chemie, vornehmen. Die meiſten von jenen Körpern ſtammen aus dem Reiche des Organiſchen. Dieſer Grund berechtigte freilich noch

*) Man wird gewiß bald die Stellung des Antimons in der Reihe der Metalle nicht mehr vertheidigen wollen, ſondern der von vielen Seiten längſt befolgten Anſicht beiſtimmen, daß das Antimon ſeinen natürlichen Platz in der Reihe der Metalloide, nach dem Arſenik, finden muß.
B.

nicht dazu, ſie in einem ſyſtematiſchen Lehrbuche von den anderen Verbindungen des Kohlenſtoffs zu trennen; aber für den Zweck eines elementaren Vortrags iſt dieſe Trennung nützlich, denn das Studium der zahlreichen organiſchen Verbindungen iſt ſo ſchwierig und verwickelt, daß es für den Anfänger gut iſt, ſich zuvor mit den wichtigſten Thatſachen der Chemie recht vertraut zu machen, bevor er jenes Gebiet betritt.

Erſter Theil.

Die Metalloide.

Sauerſtoff.

Oxygenium.

Aequivalent: O = 100.

§ 57. Der Sauerſtoff*) iſt ein farbloſes Gas, ohne Geruch und ohne Geſchmack. So weit verbreitet er auch in der Natur iſt, rein und iſolirt findet er ſich nirgends in ihr. Unſere atmoſphäriſche Luft iſt ein Gemiſch von $^1/_5$ Sauerſtoffgas und $^4/_5$ Stickſtoffgas. Er kann ſich faſt mit allen einfachen Körpern verbinden, und die Zahl der zuſammengeſetzten Körper, welche aus dieſen Verbindungen hervorgehen, iſt ſehr groß.

Wollte man den Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft iſoliren, ſo müßte man deren Stickſtoffgas abſorbiren laſſen, d. h. man

*) Erſt ſeit 75 Jahren kennt man das reine Sauerſtoffgas. Prieſtley in England machte zuerſt ſeine Entdeckung deſſelben 1774 bekannt. Wenig ſpäter gelangte auch Scheele in Schweden, ohne Prieſtley's Entdeckung zu kennen, zu derſelben Entdeckung, die er mehr als Prieſtley für die Chemie zu benutzen wußte; doch das Genie Lavoiſier's war es erſt, was die Entdeckung des Sauerſtoffs ſo fruchtbar für die Fortſchritte der Wiſſenſchaft machte, daß ſeinem Namen in der Geſchichte dieſer Entdeckung der erſte Platz nicht verſagt werden kann.

müßte den Stickſtoff mit einem Körper verbinden, der nicht auf den Sauerſtoff einwirkte, wobei eine flüſſige oder feſte Verbindung hervorgebracht würde, die man dann leicht entfernen könnte. Wir kennen aber bis jetzt keinen Körper, welcher dieſe Eigenſchaften beſäße. Deshalb benutzen wir, um uns reines Sauerſtoffgas zu verſchaffen, mehrere zuſammengeſetzte Körper, die den Sauerſtoff, welchen ſie enthalten, leicht ganz oder theilweiſe abgeben, wenn man dieſe Verbindungen einer paſſend erhöhten Temperatur ausſetzt.

§ 58. Das rothe Queckſilberoxyd, aus Queckſilber und Sauerſtoff zuſammengeſetzt, verliert ſeinen Sauerſtoff ſchon bei der Hitze einer Weingeiſtlampe. Man bringt dieſe Subſtanz in ein, am einen Ende geſchloſſenes Glasrohr a b. Im anderen offenen Ende befeſtigt man, mittelſt eines Korkes, ein Glasrohr c d, welches ein Entwickelungsrohr oder ein Ableitungsrohr genannt wird; es zeigt zwei Biegungen, die eine in c, die andere in d. Das aufwärts gebogene Ende dieſes Rohrs taucht unter die Oberfläche des Waſſers in der Wanne V. Man erhitzt nun den Theil des Rohrs a b, welcher das Oxyd enthält, mittelſt einer Weingeiſtlampe (Fig. 109), oder mittelſt einiger glühender Kohlen, die ſich in einem kleinen Ofen befinden (Fig. 110). Die im Rohr

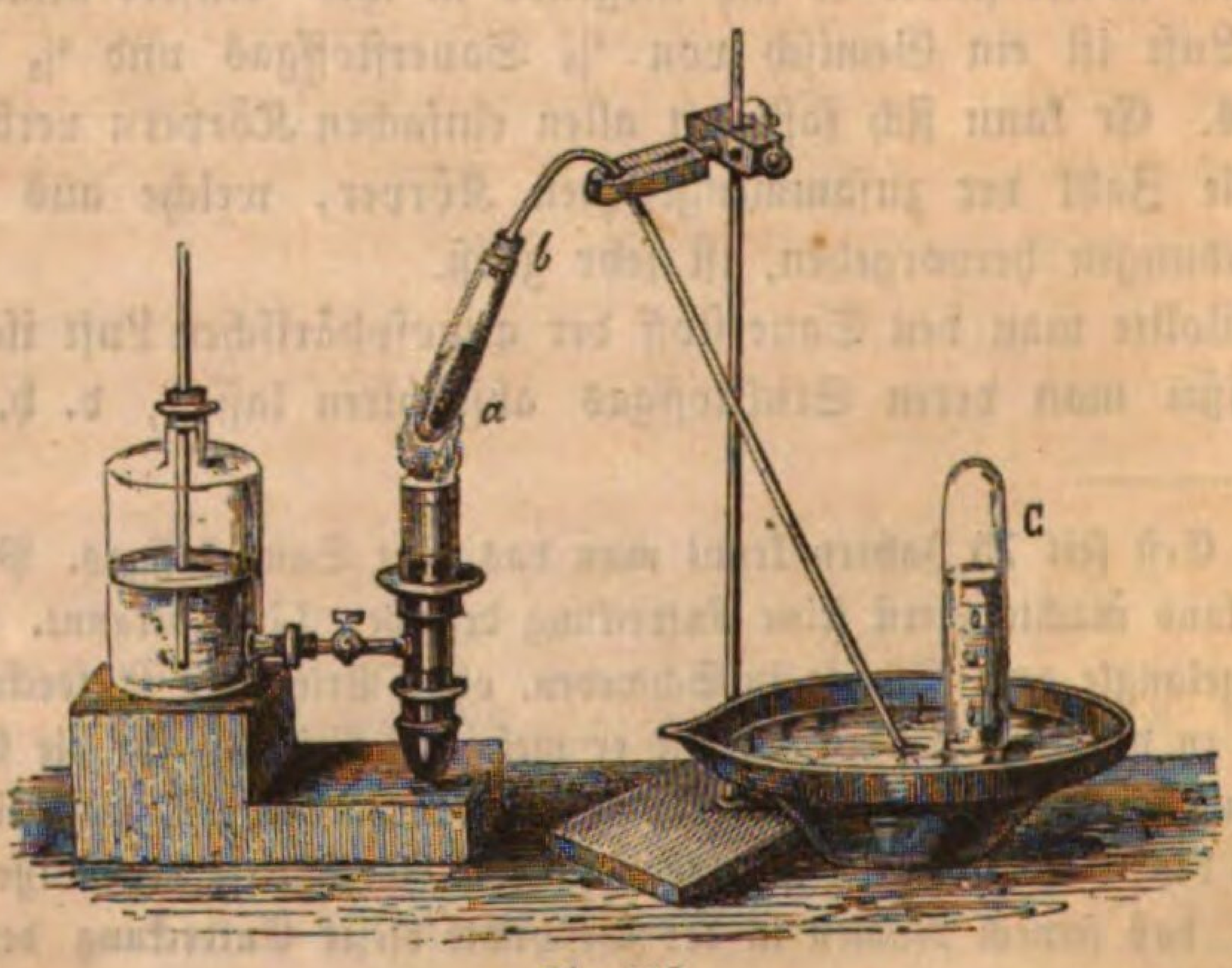


Fig. 109.

enthaltene Luft dehnt ſich durch die Wärme aus, und gewinnt an Spannkraft; ein Theil dieſer Luft ſteigt in Blaſen auf durch das Waſſer der Wanne V. Das Oxyd hat bald die Temperatur angenommen, bei der es ſich zerſetzt; es zerfällt in ſeine beiden Be-

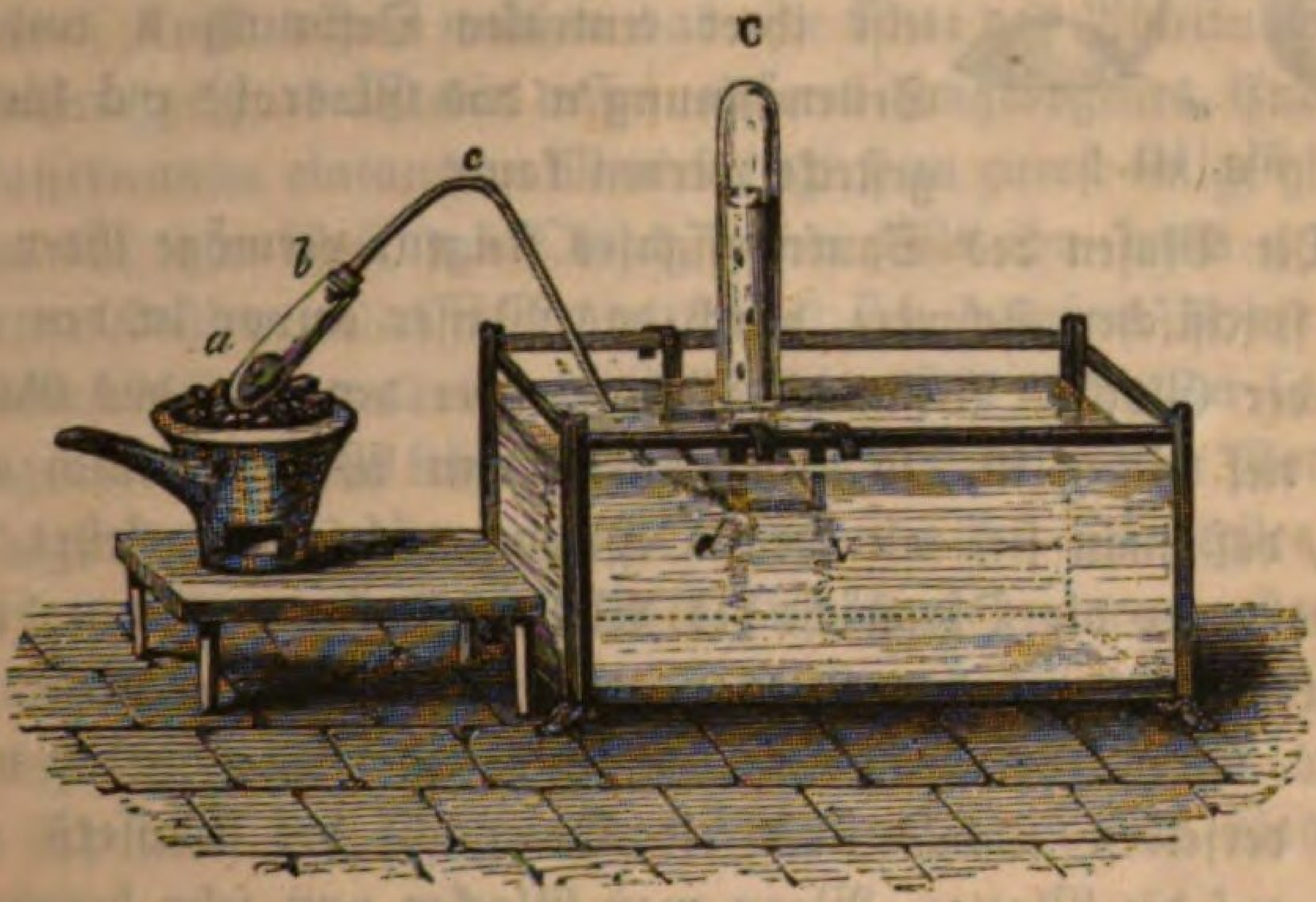


Fig. 110.

ſtandtheile: das Queckſilber ſammelt ſich im oberen Theile des Rohrs in Tropfen flüſſig an, der Sauerſtoff entweicht gasförmig und ſteigt in Gasblaſen auf durch das Waſſer der Wanne. Man ſammelt die erſten Portionen des Gaſes nicht auf, weil in dieſen das Sauerſtoffgas noch gemiſcht iſt mit der Luft, welche anfänglich die Röhren anfüllte. Nach ein paar Minuten iſt aber dieſe Luft durch das fortwährend entwickelte Sauerſtoffgas völlig ausgetrieben.

Um nun das Gas aufzuſammeln, nimmt man eine Glasglocke C füllt dieſelbe völlig mit Waſſer an, verſchließt deren Oeffnung nun feſt mit der flachen Hand oder mit einer matt geſchliffenen Glasplatte, die auf den ebenfalls abgeſchliffenen Rand der Glocke genau ſchließen muß, und kehrt nun die Glocke um in das Waſſer der Wanne. Sie muß hiebei ganz mit Waſſer gefüllt bleiben, wenn man die Hand oder die Glasplatte unter Waſſer weggezogen hat, vermöge des Atmoſphärendruckes, welcher auf die Oberfläche des Waſſers der Wanne wirkt. Man ſtellt die Oeffnung der gefüllten Glocke über die Mündung des Entwickelungs-

rohrs auf eine kleine durchbohrte, in der Wanne befindliche Platte, oder, wenn man die Wanne mit einer Schaale vertauſcht, wie in Fig. 109, ſo kann man die umgeſtülpte Glocke auf eine kleine Kapſel (Fig. 111) ſtellen, durch welche mittelſt ihrer centralen Oeffnung a und ihrer Seitenöffnung u das Glasrohr c d hindurchgeſteckt werden kann.

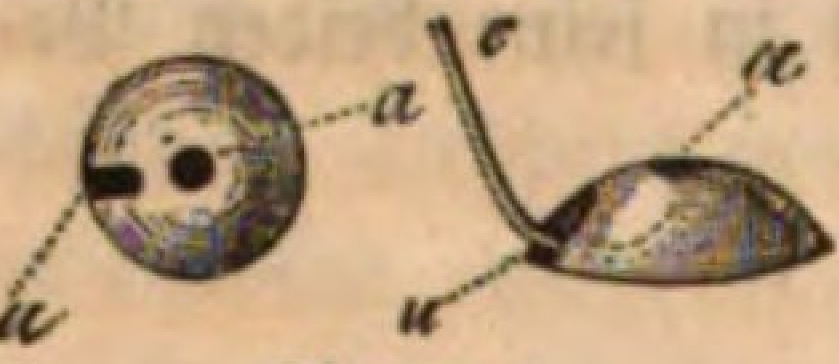


Fig. 111.

Die Blaſen des Sauerſtoffgaſes ſteigen, vermöge ihrer geringeren ſpecifiſchen Schwere, durch das Waſſer empor in den oberen Theil der Glocke. Wenn die Wanne, über der man das Gas auffängt, tief genug iſt, ſo füllt man ſie mit Waſſer einfach auf die Weiſe, daß man ſie, mit ihrer Oeffnung nach oben gekehrt, in die Wanne unter die Oberfläche des Waſſers ſenkt, wo dann die Luft aus derſelben durch das Waſſer entweicht, und letzteres die Glocke erfüllt. Man kehrt dieſe nun um, und ſtellt ſie, ohne den unteren Rand derſelben jemals über die Oberfläche des Waſſers zu erheben, auf die Platte. Wenn man Glocken von ſehr bedeutendem Durchmeſſer anwendet, ſo iſt dies Verfahren das bequemſte.

§ 59. Das Queckſilberoxyd iſt aber ein zu theurer Stoff, als daß man es zur Darſtellung einer etwas beträchtlichen Menge von Sauerſtoffgas anwenden möchte. Man findet aber in der Natur ein anderes Oxyd, das Manganſuperoxyd, welches bei einer hohen Temperatur einen Theil ſeines Sauerſtoffes abgiebt, wobei dann ein anderes an Sauerſtoff ärmeres Oxyd des Mangans zurückbleibt. Die zur Zerſetzung des Manganſuperoxydes erforderliche Temperatur iſt viel höher, als die, wobei ſich das Queckſilberoxyd zerſetzt. In Gefäßen von Glas kann dieſe Zerſetzung nicht ausgeführt werden, weil ſie eine ſo hohe Temperatur nicht aushalten würden. Man thut alſo das gepulverte Manganſuperoxyd in eine thönerne

Fig. 112.

Retorte, welche man in einen ſteinernen Ofen F (Fig. 112) einſetzt, der mit dem Aufſatze, dem eigentlichen Arbeitsraum, L, verſehen iſt, welcher endlich von der Kuppel, dem ſogenannten Dome, R, überdeckt wird. In die Mündung des Retortenhalſes paßt man einen Kork, durch welchen das eine Ende das Ableitungsrohrs tr hindurchgeht, während deſſen anderes umgebogenes Ende r in die Waſſerwanne eintaucht. Man bringt nun zuerſt einige glühende Kohlen auf den Roſt des Ofens, und füllt ihn dann ganz mit ſchwarzen Kohlen. Das Feuer verbreitet ſich langſam in der Maſſe des Brennſtoffes, was durchaus nöthig iſt, weil man ſonſt ein Springen der Retorte befürchten müßte. Erſt bei voller Rothglühhitze beginnt die Zerſetzung des Superoxydes. Die erſten Portionen des ſich entwickelnden Gaſes läßt man verloren gehen, weil ſich in dieſem noch die in der Retorte enthaltene atmoſphäriſche Luft befindet. Man kann die Zerſetzung als beendigt anſehen, wenn ſich auch bei ſehr ſtarkem Feuer im Ofen kein Gas mehr entwickelt.

100 Gramm Manganſuperoxyd enthalten:

63,36 Mangan,
36,64 Sauerſtoff.

Bei dieſer Zerſetzung, die nur durch Erhitzung herbeigeführt wird, entwickelt ſich an Sauerſtoff: 12,22 Gr., und es bleibt ein braunes Manganoxyd in der Retorte, deſſen Gewicht 87,78 Gr. beträgt, worin 63,36 Mangan mit 24,42 Sauerſtoff verbunden ſind.

Das Manganſuperoxyd iſt eine Mineralſubſtanz, die ſich auf Gängen in älteren Gebirgsmaſſen findet. Daher iſt dieſer Körper oft gemengt mit kleinen Bruchſtücken des Geſteins, welches die Wände des Ganges bildet. Sie enthält faſt ſtets ein wenig kohlenſauren Kalk (Kalkſtein) beigemengt, der während des Glühens ſich in Aetzkalk verwandelt; die aus ihm entwickelte Kohlenſäure miſcht ſich dann mit dem Sauerſtoffgaſe und macht dieſes unrein. Man kann aber den Sauerſtoff leicht von der beigemengten Kohlenſäure befreien, wenn man nur in dem Waſſer der Wanne etwas Aetzkali auflöſt, welches die Kohlenſäure leicht abſorbirt. Auch kann man das von Kohlenſäure befreite Sauerſtoffgas unmittelbar

über der Wanne auffangen, wenn man nur das entwickelte Gas nach ſeinem Austritte aus der thönernen Retorte in eine zweihalſige Flaſche lei- tet, die eine Auflöſung von Aetzkali enthält. Die hier angewandte Flaſche nennt man eine Waſchflaſche. Fig. 113 zeigt den ſo ein- gerichteten Apparat.

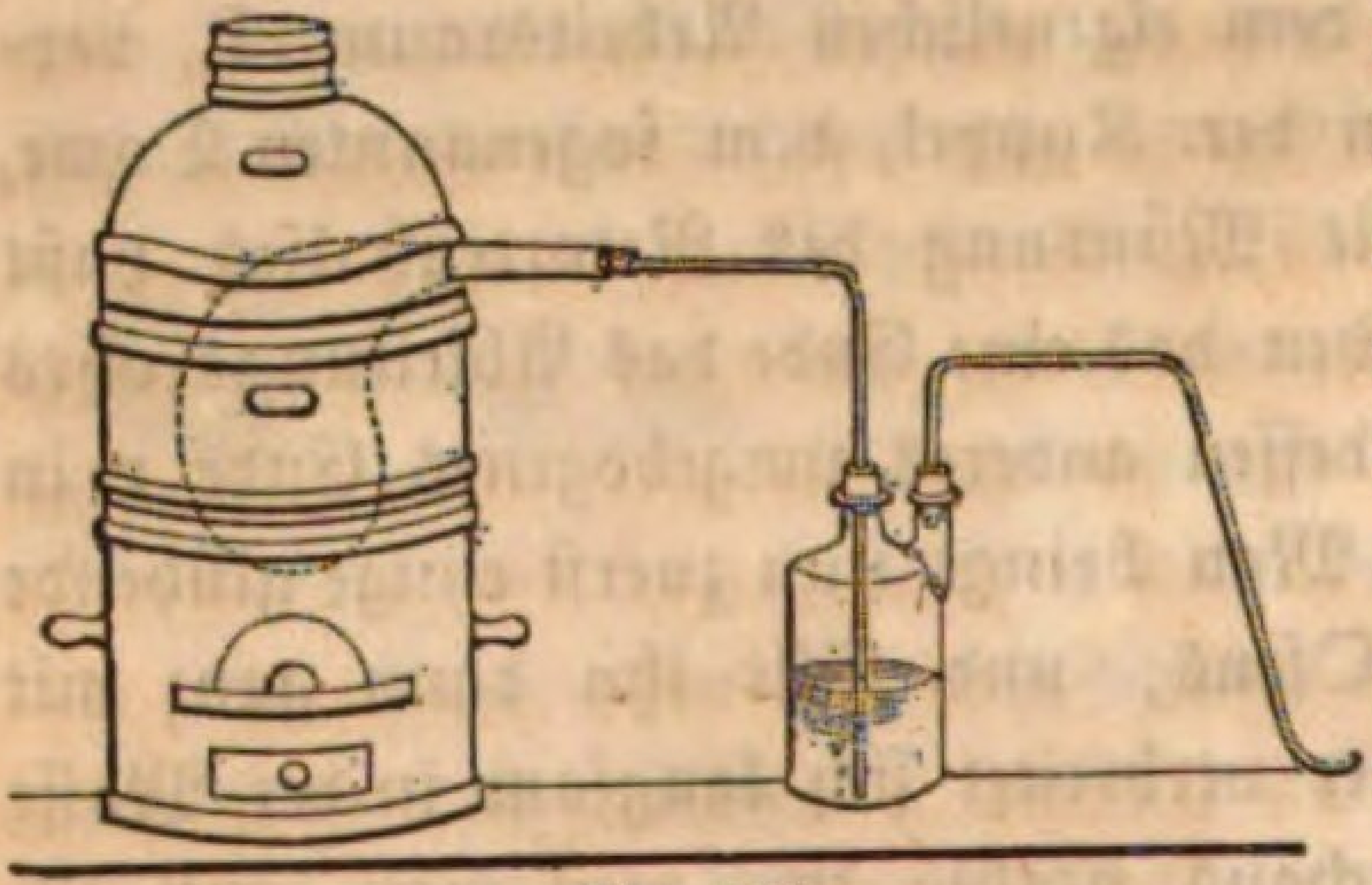


Fig. 113.

§ 60. Wenn man genöthigt iſt, ein großes Volumen des Gaſes aufzuſammeln, ſo kann man ſich dazu der Glocken nicht zweckmäßig bedienen, ſondern man wendet dann beſondere Behälter an, welche Gaſometer heißen. Fig. 114 ſtellt einen ſolchen Apparat dar. Er beſteht aus einem kupfernen cylindriſchen Behälter A, über dem ſich eine kleine Wanne C befindet, die über dem großen Behälter A durch fünf kupferne Säulen getragen wird; von dieſen Säulen ſind zwei, a und b, hohl und mit Hähnen verſehen. Die Röhre a mündet in der offenen Wanne C etwas über deren Bo- den; in dem Behälter A mündet ſie aber ſchon in der oberen Wand deſſelben, ohne alſo mit ihrem unteren Ende in den inneren Raum des Behälters A hinein zu reichen. Die Röhre b mündet mit ihrem oberen Ende in dem Boden der Wanne C; ſie reicht aber im Behälter A bis faſt ganz auf den Boden deſſelben. Im oberſten Theile der Seitenwand des Behäl- ters A befindet ſich bei c ein enges gerades Ableitungsröhrchen mit einem Hahne; dicht über dem Boden des Behälters A mündet, in der Seitenwand deſſelben, ein weiteres kurzes, etwas aufwärts gebogenes Rohr d, welches ſich mit einem Kork oder mit einer Lederſcheibe k luftdicht verſchließen läßt.

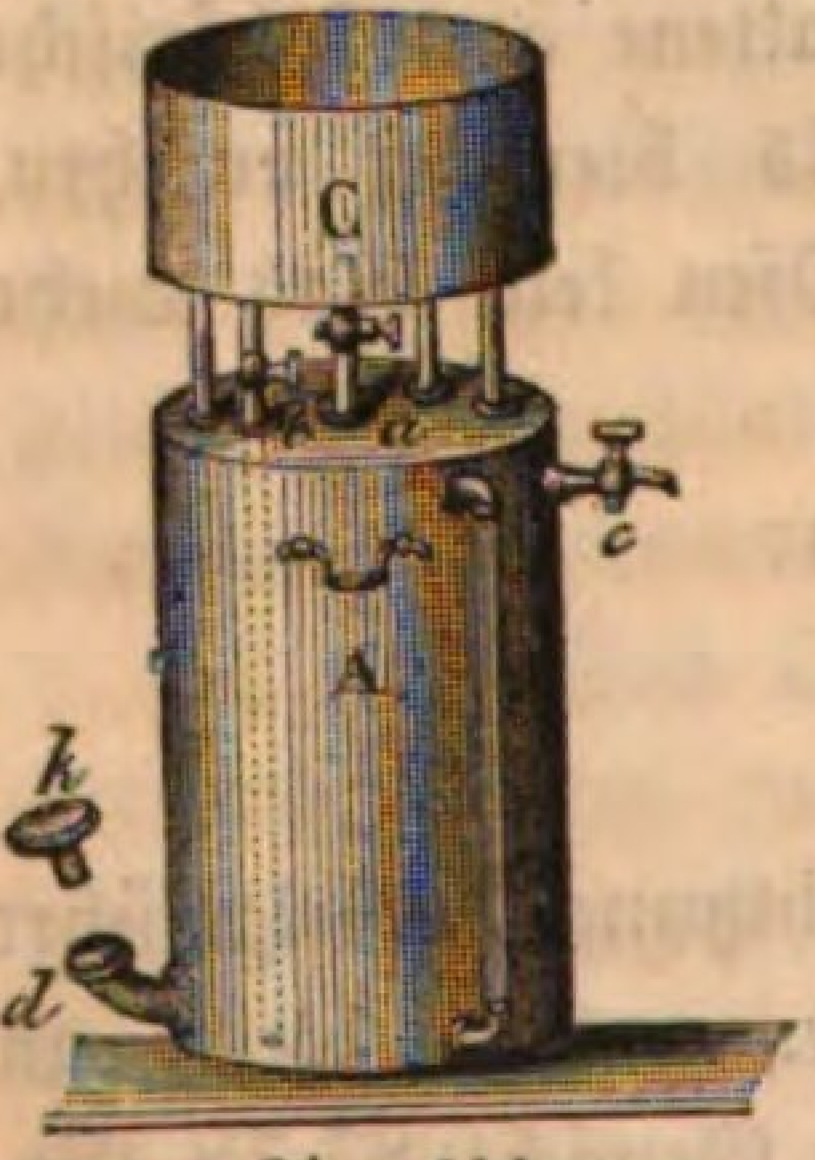


Fig. 114.

Man füllt den Apparat zuerſt mit Waſſer; zu dieſem Zwecke ſchließt man die Oeffnung d und den Hahn c, öffnet die Hähne a und b, und gießt nun Waſſer in die Wanne C. Das Waſſer

fließt durch die lange Röhre b in den Behälter A, die im letzteren enthaltene Luft entweicht durch das Rohr a; man füllt nun in die Wanne C ſo lange Waſſer nach, bis der Behälter A ganz voll Waſſer iſt, worauf man die beiden Hähne a und b ſchließt.

Um nun das Gaſometer mit Sauerſtoffgas zu füllen, öffnet man die Röhre d, aus welcher das Waſſer jetzt nicht ausfließen kann wegen des Gegendrucks der Atmoſphäre. Man führt in dieſe Oeffnung das Gasleitungsrohr mit ſeinem aufwärts gebogenen kurzen Ende ein. Das allmählig eindringende Gas ſammelt ſich im oberen Theile des Behälters A, und treibt das Waſſer nach und nach aus der Oeffnung d. Man ſorgt deshalb entweder für paſſenden Abfluß des Waſſers oder ſtellt das Gaſometer in ein zur Aufnahme des ausfließenden Waſſers hinreichend großes Gefäß.

Das Glasrohr gh, welches oben und unten mit dem Behälter A in Verbindung ſteht, dient als Anzeiger für den Stand des Waſſers im Behälter A, und läßt ſo die Gasmenge erkennen, welche dem Gaſometer bereits zugeführt iſt. Wenn nur noch ſehr wenig Waſſer im Behälter A übrig iſt, ſo nimmt man das Gasleitungsrohr weg und ſchließt die Oeffnung d. Man kann nun das Gas im Apparate aufbewahren, ſo lange man will.

Oeffnet man nur den Hahn b, ſo tritt aus der Wanne C etwas Waſſer in A ein, bis das auf einen etwas kleineren Raum zuſammengedrückte Gas eine Spannkraft erlangt hat, welche dem Atmoſphärendrucke, der auf die Oberfläche des Waſſers in der Wanne ausgeübt wird, und dem noch hinzukommenden Drucke der Waſſerſäule von der Oberfläche des Waſſers in A bis zur Oberfläche des Waſſers in C, gleich iſt.

Will man nun eine Glocke mit Sauerſtoffgas füllen, ſo braucht man dieſelbe nur vorher mit Waſſer gefüllt in der Wanne C umzuſtülpen, ſo daß ſie über dem Rohr a ſteht. Oeffnet man dann die beiden Hähne a und b, ſo ſteigt das Gas aus A durch das Rohr a in Blaſen in die Glocke empor, und es fließt ein dem aufgeſtiegenen Gaſe gleiches Maaß Waſſer durch das Rohr b aus der Wanne C in den Behälter A hinab.

§. 61. Wir haben geſehen, wie das Manganſuperoxyd beim Glühen einen Theil ſeines Sauerſtoffs verliert. Man kann aber aus demſelben noch mehr Sauerſtoff austreiben, wenn man es mit concentrirter Schwefelſäure erhitzt. Dieſe Säure iſt eine der ſtärkſten, die wir kennen. Das Manganſuperoxyd verhält ſich gegen Säuren, wie ein indifferenter Körper. Es giebt aber ein anderes Oxyd des Mangans, das Manganoxydul, beſtehend aus 77,57 Mangan und 22,43 Sauerſtoff, welches eine ſtarke Baſis iſt, und zur Schwefelſäure eine große Verwandtſchaft hat. Dieſe Verwandtſchaft des Manganoxyduls zur Schwefelſäure bewirkt, daß, wenn man gepulvertes Manganſuperoxyd mit concentrirter Schwefelſäure erhitzt, das Superoxyd die Hälfte ſeines Sauerſtoffs verliert, und auf die Oxydationsſtufe des Oxyduls zurückgeführt, oder, wie man ſich auszudrücken pflegt, zu Oxydul reducirt wird, welches ſich dann mit der Schwefelſäure verbindet, um ſchwefelſaures Manganoxydul zu bilden.

Der zu dieſem Verſuche anzuwendende Apparat beſteht aus einem gläſernen Kolben (Fig. 115), in den man das fein gepulverte

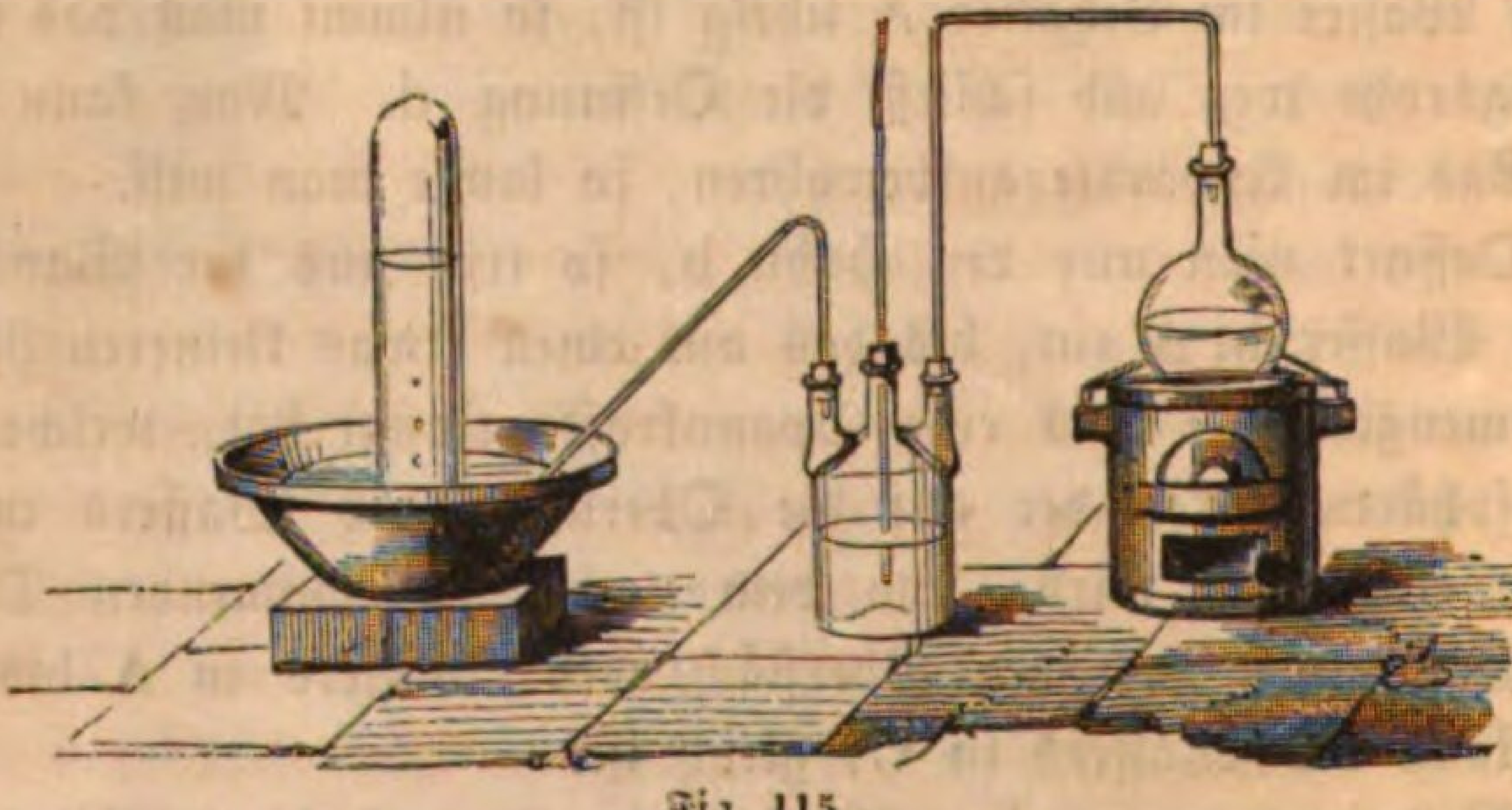


Fig. 115.

Manganſuperoxyd und die concentrirte Schwefelſäure thut. In den Hals des Kolbens befeſtigt man, mittelſt eines Korkes, ein Ableitungsrohr, welches das Gas unter eine mit Waſſer gefüllte Glocke leitet, die im Waſſer einer Wanne oder Schaale ſteht. Man braucht nun den Kolben nur mittelſt einiger untergelegter glühender Kohlen oder durch eine Weingeiſtlampe zu erwärmen. Will man das Sauerſtoffgas aber ſehr rein erhalten, ſo muß man

daran denken, daß das natürlich vorkommende Manganſuperoxyd faſt immer ein wenig kohlenſauren Kalk enthält. Wenn dieſer kohlenſaure Kalk mit Schwefelſäure in Berührung kommt, ſo verwandelt er ſich in ſchwefelſauren Kalk, welcher im Kolben zurückbleibt, und in Kohlenſäure, die gasförmig entweicht und ſich alſo dem Sauerſtoffgaſe beimengt. Man kann dieſe Verunreinigung aber leicht beſeitigen, wenn man das entwickelte Gas in einer Waſchflaſche durch eine Auflöſung von Kali hindurchgehen läßt. Der Apparat iſt dann, wie Fig. 115 zeigt, angeordnet.

§ 62. Um ſich Sauerſtoffgas rein und in großer Menge zu verſchaffen, wendet man in den Laboratorien noch ein Verfahren an, welches von dem bisher angegebenen verſchieden iſt, und ſich durch leichte Ausführung empfiehlt. Man findet im Handel ein Salz, das chlorſaure Kali, welches aus Chlorſäure und Kaliumoxyd oder Kali beſteht. Dieſes Salz iſt nicht ſehr beſtändig, durch Erhitzung wird es leicht zerſetzt; es entwickelt ſich dann aller im Salze enthaltener Sauerſtoff, und im Rückſtande bleibt eine Verbindung von Chlor und Kalium, das Chlorkalium.

100 Gramm chlorſaures Kali enthalten:

61,51 Chlorſäure	28,88 Chlor
	32,63 Sauerſtoff
38,49 Kaliumoxyd	6,53 Sauerſtoff
	31,96 Kalium.

Es entwickelt ſich alſo an Sauerſtoff: 39,16 Gr., und es bleibt im Rückſtande:

28,88 Chlor	60,84 Chlorkalium.
31,96 Kalium	

Die Formel des chlorſauren Kali iſt: $KO + ClO^5$, die des Chlorkalium iſt: KCl; wir können alſo die hier ſtattfindende Zerſetzung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$KO + ClO^5 = KCl + O^5 + O$$

oder, wie man es gewöhnlich ſchreibt:

$$KO + ClO^5 = KCl + 6O$$

Will man nur eine kleine Menge Sauerſtoffgas haben, ſo thut man das chlorſaure Kali in eine kleine gläſerne Retorte (Fig. 116), die man mit ein paar Kohlen oder mit der Weingeiſt-

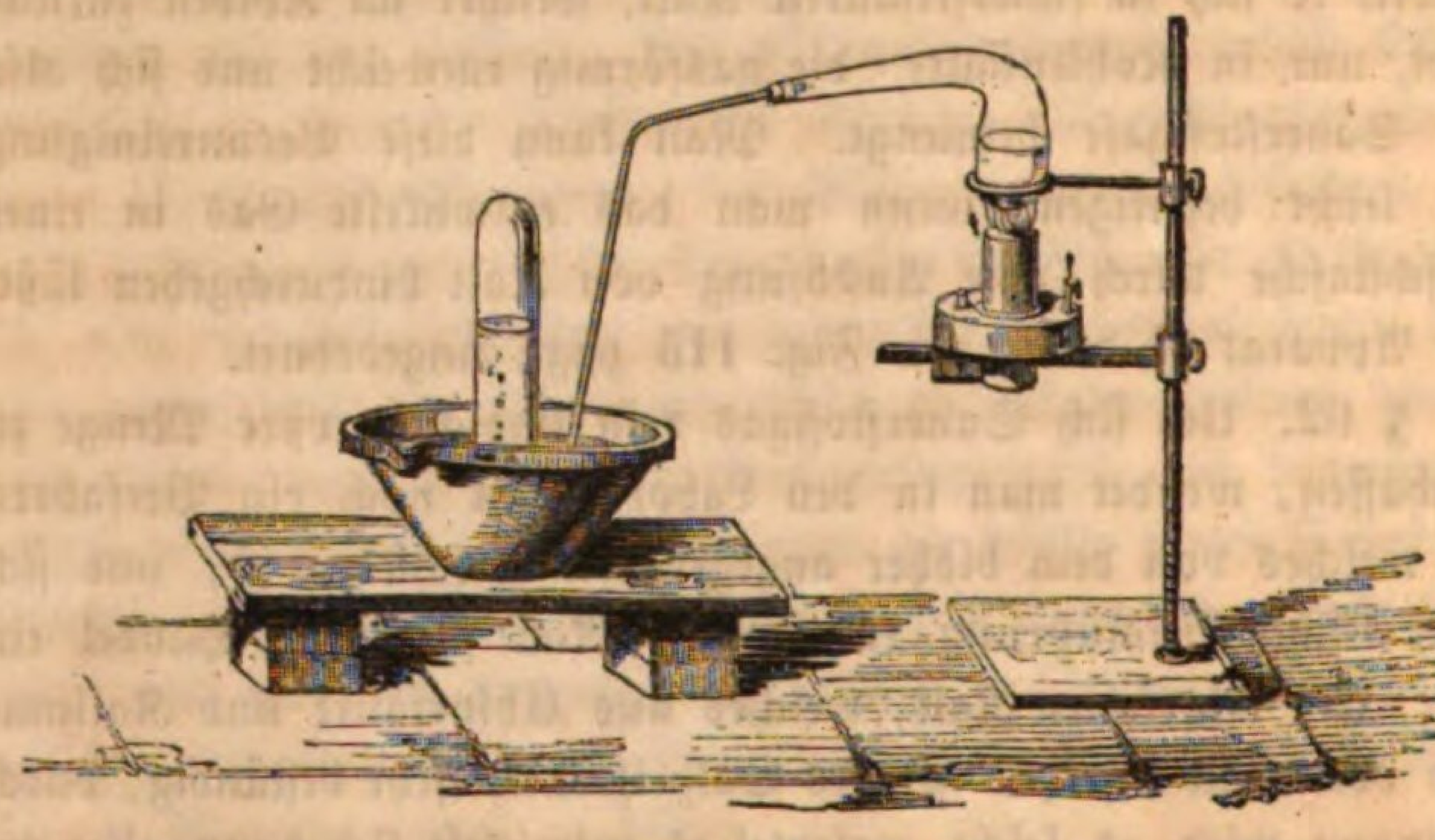


Fig. 116.

lampe erhitzt. Das chlorſaure Kali ſchmilzt zuerſt; bald ſieht man die Gasblaſen ſich entwickeln, was ſeine Zerſetzung anzeigt. Je mehr dieſe vorſchreitet, um ſo dickflüſſiger wird der Rückſtand; er wird mehr und mehr teigartig, und die Entwickelung von Sauerſtoffgas geht nur dann vorwärts, wenn die Temperatur erhöht wird. Gegen das Ende der Operation muß man ſich vorſehen, daß der Boden der Retorte, der vorzugsweiſe die Einwirkung der Hitze auszuhalten hat, und oft faſt entblößt iſt, weil die teigartige Maſſe beim Aufblähen ſich davon ablöſt, nicht die Temperatur annimmt, bei der das Glas ſich erweicht; denn die Retorte würde ſich dann aufblaſen, und die Operation wäre verdorben.

Das chlorſaure Kali findet ſich jetzt auch billig genug im Handel, um es zur Darſtellung des Sauerſtoffgaſes, ſelbſt wenn man einer größeren Menge deſſelben bedürfte, anwenden zu können. Für dieſen Zweck iſt es aber gut, das chlorſaure Kali mit ſeinem gleichen Gewichte Manganſuperoxyd, oder noch beſſer Kupferoxyd, zu miſchen; ſeine Zerſetzung geht dann viel leichter von Statten. Auch iſt es zweckmäßig, hiezu Retorten von ſchwer ſchmelzbarem Glaſe anzuwenden, oder eine Retorte aus gewöhn-

lichem Glaſe vorher mit einem Thonkitt*) zu beſchlagen, wodurch ſie die Einwirkung der Hitze beſſer erträgt. Man bedient ſich hiezu auch bisweilen thönerner Retorten. Braucht man ſehr beträchtliche Mengen von Sauerſtoffgas, ſo wendet man als Zerſetzungsgefäß mit Vortheil die Flaſchen von Schmiedeeiſen an, in welchen das Queckſilber verſandt wird. Dieſe Flaſchen haben bei a eine Oeffnung; man befeſtigt in dieſe einen Flintenlauf, deſſen Ende in die Oeffnung a ganz genau eingeſchliffen iſt. Um den luftdichten Verſchluß noch ſicherer zu bewerkſtelligen, verkittet man die Fugen noch mit Gypsmörtel. Man bringt das chlorſaure Kali in die eiſerne Flaſche, befeſtigt in dieſelbe den Flintenlauf (Fig. 117)

Fig. 117.

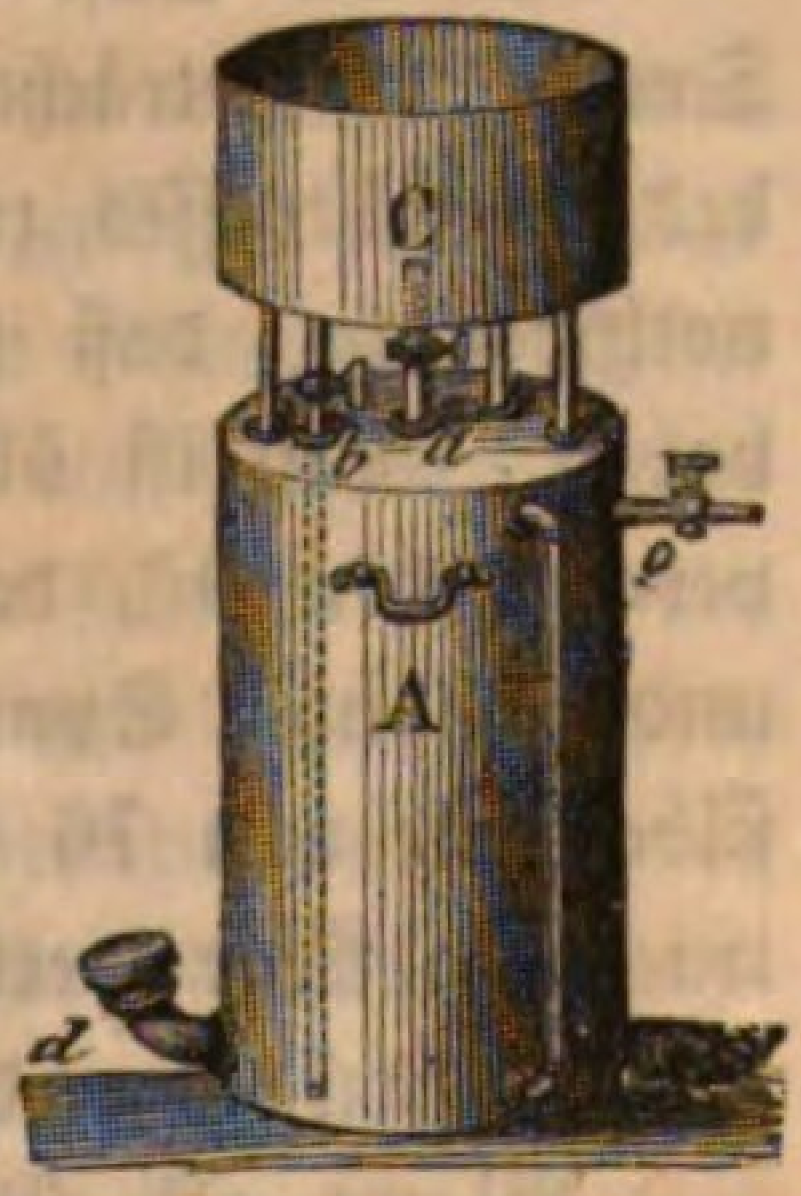


Fig. 118.

und in dieſen, mittelſt eines Korks, eine Röhre, welche das Gas durch die Oeffnung d des Gaſometers (Fig. 118) ſo leitet, wie wir es oben beſchrieben haben. Man legt die eiſerne Flaſche ſo geneigt, wie die Figur es zeigt, in einen Ofen. Um zu große Erhitzung des Flintenlaufes in der Nähe des Korkes zu verhüten, umgiebt man denſelben mit einem Tuche, welches man während der ganzen Dauer der Operation naß erhält.

*) Dieſen Kitt bereitet man ſich aus 1 Theil Töpferthon, den man mit ein wenig Waſſer vermengt, und 2 bis 3 Theilen Sand. Man miſcht dazu oft noch etwas gehacktes Stroh, oder zweckmäßiger eine paſſende Menge Kuhhaare, wodurch ſich der Kitt leichter auf das Glas auftragen läßt.

§ 63. Nachdem wir nun die Verfahrungsarten, welche man zur Darſtellung des Sauerſtoffs anwendet, beſchrieben haben, wollen wir ſeine hauptſächlichen Eigenſchaften angeben.

Das Sauerſtoffgas unterſcheidet ſich durch ſein Anſehen durchaus nicht von der atmoſphäriſchen Luft. Seine Dichtigkeit iſt größer, als die der Luft. Setzt man die Dichtigkeit der Luft zu 1,00000, ſo iſt die des Sauerſtoffs 1,10563. Ein Liter atmoſphäriſche Luft wiegt in Paris bei einer Temperatur von 0° und unter dem Drucke einer Queckſilberſäule von 76 Centimeter: 1,2932 Gr. Ein Liter Sauerſtoffgas wiegt unter denſelben Umſtänden: 1,4298 Gr.

Da die Gaſe bei erhöhter Temperatur und bei vermindertem Drucke ſich beträchtlich ausdehnen, ſo iſt es für die Aufſtellung des Verhältniſſes zwiſchen den Dichtigkeiten zweier Gaſe durchaus nothwendig, daß ſie gleiche Temperatur und gleiche Spannkraft haben. Man iſt übereingekommen, die Gaſe immer bei einer Temperatur von 0°, d. h. bei der Temperatur des ſchmelzenden Eiſes, und bei einer Spannkraft, wie ſie durch den Druck einer Queckſilberſäule von 76 Centimeter Höhe, hervorgebracht wird, zu betrachten. Wir werden dies künftig die normalen Verhältniſſe des Druckes und der Temperatur nennen.

Wenn alle Gaſe die nämlichen Raumveränderungen zeigten, bei gleichen Aenderungen des Druckes und der Temperatur, ſo würden natürlich die Verhältniſſe zwiſchen den Gewichtsmengen gleicher Maaße dieſer Gaſe, bei gleichen Temperaturen und gleichem Drucke, beſtändig dieſelben bleiben, was auch die abſoluten Werthe für Druck und Temperatur ſein möchten. Man könnte alſo ſagen: es ſei die Dichtigkeit eines Gaſes das Verhältniß zwiſchen dem Gewichte eines gewiſſen Volumens dieſes Gaſes und dem Gewichte deſſelben Volumens atmoſphäriſcher Luft, wenn die beiden Gaſe dieſelbe Temperatur beſitzen und ſich unter demſelben Drucke befinden; es mögen übrigens Temperatur und Druck ſein, welche ſie wollen. Die Erfahrung hat nun aber gelehrt, daß dieſe Gleichheit der Raumveränderungen, ſtreng genommen, für kein Gas exiſtirt. Bei einigen wird ſie zwar faſt erreicht, z. B. bei Sauerſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff; bei anderen würde man ſich, im Allgemeinen,

ſehr von der Wahrheit entfernen, wenn man ſie annähme; denn man kann ſie höchſtens annäherungsweiſe für die Gaſe zulaſſen, wenn ſie Temperaturen haben, die weit über der gewöhnlichen atmoſphäriſchen liegen. Es wird alſo nothwendig für dieſe letzteren Gaſe, die Temperatur und den Druck anzugeben, wobei man ihre Gewichte mit einem gleichen Volumen atmoſphäriſcher Luft verglichen hat.

Das Sauerſtoffgas löſet ſich im Waſſer nur in ſehr geringer Menge auf; bei gewöhnlicher Temperatur löſt das Waſſer davon ungefähr $^{46}/_{1000}$ ſeines Volumens auf; in andern Worten: 1 Liter Waſſer löſt 46 Cubikcentimeter dieſes Gaſes, oder: 1 Kilogramm Waſſer löſt 64,4 Milligr. Sauerſtoff auf.

§ 64. Ein angezündetes Hölzchen brennt in atmoſphäriſcher Luft weiter fort. Bläſt man ſtark darauf, ſo glüht der kohlige Theil deſſelben noch einen Augenblick, aber die Flamme erſcheint nicht von ſelbſt wieder. Taucht man nun aber ein Hölzchen, welches nicht mehr mit Flamme brennt, ſondern an ſeinem Ende nur noch eine glimmende Stelle zeigt, in eine Glocke mit Sauerſtoffgas, ſo entflammt ſich daſſelbe augenblicklich und brennt mit größter Lebhaftigkeit darin fort. Dieſe Eigenſchaft iſt für das Sauerſtoffgas charakteriſtiſch, weshalb man ſie in den Laboratorien ſtets benutzt, um dies Gas zu erkennen. Wir werden aber ſehen, daß dieſelbe auch noch einem anderen Gaſe, dem Stickſtoffoxydul, zukommt.

Die Verbrennung der Körper iſt im Sauerſtoffgaſe viel heftiger, als in der atmoſphäriſchen Luft. So z. B. verliſcht eine einzelne glühende Kohle in der Luft vollſtändig. Bringt man dieſelbe Kohle in ein kleines Porcellanſchälchen, welches auf dem umgebogenen Ende eines Eiſendrahtes ruht, der durch einen Kork durchgeht, wie Fig. 119 dies zeigt, und taucht dann das Schälchen mit der glühenden Kohle in eine Flaſche mit weiter Oeffnung und von zwei bis drei Liter Inhalt, die mit Sauerſtoffgas gefüllt iſt, ſo wird die Verbrennung der Kohle ſogleich ſehr lebhaft, wobei eine ſehr ſtarke Lichtentwickelung ſtattfindet und die Kohle raſch verzehrt wird.

Fig. 119.

Die Verbrennung des Schwefels und des Phosphors iſt im Sauerſtoffgaſe auch viel lebhafter als in der atmoſphäriſchen Luft. Um dies zu zeigen, bringt man ein Stückchen Schwefel oder Phosphor in das Porcellanſchälchen, und zündet daſſelbe an in dem Augenblicke, wo man das ganze in die mit Sauerſtoff gefüllte Flaſche einſenken will. Der Phosphor entwickelt bei dieſer Verbrennung ein ſo helles Licht, daß das Auge ſeinen Glanz nicht ertragen kann.

Ein Eiſendraht, den man rothglühend gemacht hat, hört in der Luft raſch auf zu glühen; taucht man dieſen glühenden Draht in eine mit Sauerſtoffgas gefüllte Flaſche, ſo brennt er fort mit blendendem Glanze und heftigem Funkenſprühen. Man führt den Verſuch ſo aus: Man füllt eine Flaſche, mit weiter Oeffnung und von zwei bis drei Liter Inhalt, über der Waſſerwanne mit Sauerſtoffgas. Statt eines Eiſendrahtes nimmt man ein dünnes Stahlblatt, z. B. eine Uhrfeder, welche mehr Oberfläche darbietet, als der Draht. Man glüht dies Blatt einmal aus, reibt es dann mit Smirgelpapier gut ab und wickelt es nun ſpiralförmig auf. Sein oberes Ende wird in einen Kork befeſtigt, der auf die Flaſche (Fig. 120) paßt; an das untere Ende der Spirale befeſtigt man

Fig. 120.

ein kleines Stückchen Feuerſchwamm, welches man anzündet in dem Augenblicke, wo man das Blatt in die Flaſche tauchen will. Die Verbrennung des Feuerſchwammes wird im Sauerſtoff ſehr lebhaft, und bringt an der Berührungsſtelle das Stahlblättchen zum Glühen; nun entzündet ſich das Eiſen, und verbrennt, bei hinreichendem Sauerſtoffgaſe, bis an den Kork, und wirft dabei geſchmolzene Kugeln von Eiſenoxyd umher. Damit dieſe nicht direkt auf den Boden der Flaſche fallen, der dadurch unfehlbar ſpringen würde, iſt es nöthig, in der Flaſche eine kleine Schicht Waſſer zu laſſen.

Dieſe Verſuche zeigen ſämmtlich, wie die Verbrennung im Sauerſtoffgaſe viel lebhafter ſtattfindet, als in der atmoſphäriſchen Luft. Wir werden bald ſehen, wenn wir uns mit dem Stickſtoff beſchäftigen werden, daß in der atmoſphäriſchen Luft die Verbren-

nung nur auf Koſten des Sauerſtoffs der Luft ſtattfindet; ſo daß alſo der Sauerſtoff das wirklich Wirkende bei der gewöhnlichen Verbrennung, der **Verbrenner**, iſt.

§ 65. Die Verbrennung der Körper im reinen Sauerſtoffgaſe bringt auch eine viel größere Temperaturerhöhung an dem Orte der Verbrennung hervor. So z. B. bringt die Flamme einer an freier Luft brennenden Weingeiſtlampe nicht Hitze genug hervor, um einen Platindraht zu ſchmelzen. Viel lebhafter wird die Verbrennung dadurch, daß man einen raſchen Luftſtrom in die Mitte der Flamme bläſt, welcher nun auf einem kleineren Raume eine vollſtändigere Verbrennung bewirkt. Man wendet hiezu einen Apparat an, den man ein **Löthrohr** (Fig. 121) nennt; dies beſteht im Weſentlichen aus einem rechtwinklig gebogenen und coniſch zulaufenden Rohre. Die enge Oeffnung b wird in die Flamme gehalten, während man in die weitere Oeffnung a einen Luftſtrom einbläſt. Da aber das Einblaſen eines Luftſtromes aus den Lungen des Blaſenden eine zu ſehr verdorbene Luft liefern würde, welche die Verbrennung nicht genug beleben könnte, ſo muß man durch einen ſehr einfachen Kunſtgriff die Luft durch die Naſe einziehen, und ſie dann durch das Spiel der Backenmuskeln unmittelbar in das Löthrohr blaſen. Man kann dann, nach einiger Uebung, leicht zehn Minuten lang einen fortwährenden Luftſtrom im Löthrohr unterhalten. Meiſtens ſetzt man das Löthrohr aus mehreren Stücken zuſammen, die aus einander genommen werden können. Ein coniſches Rohr ab (Fig. 122), deſſen Oeffnung a zum Einblaſen zwiſchen oder nur gegen die Lippen geſetzt wird, iſt an ſeinem Ende bei b enger, und hier in einem cylindriſchen Behälter cd befeſtigt, welcher gleichzeitig dient als Windkaſten, und zur Anſammlung der Feuchtigkeit, welche mit hineingeblaſen wird. Dieſer Cylinder hat bisweilen in ſeinem Boden d eine kleine, mit einem Kork verſchloſſene Oeffnung, um das Waſſer aus-

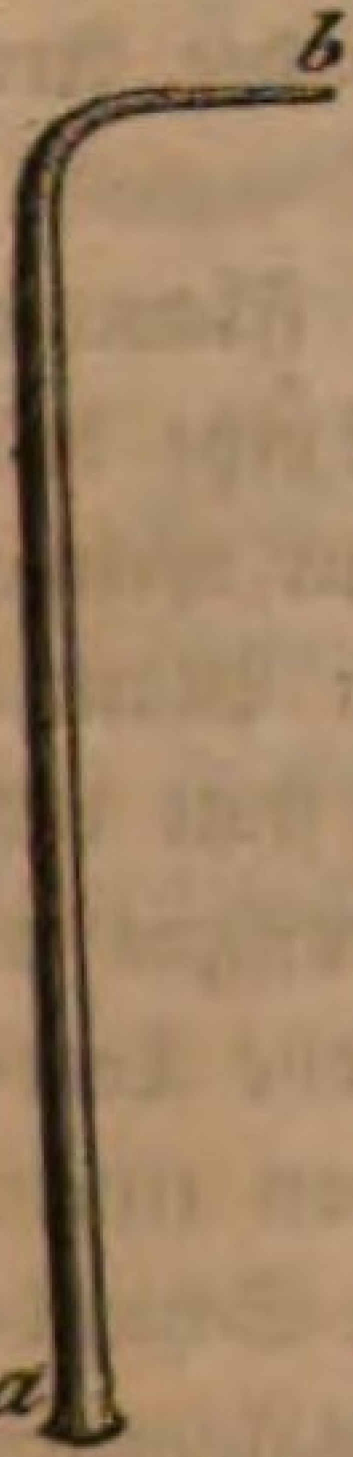


Fig. 121.

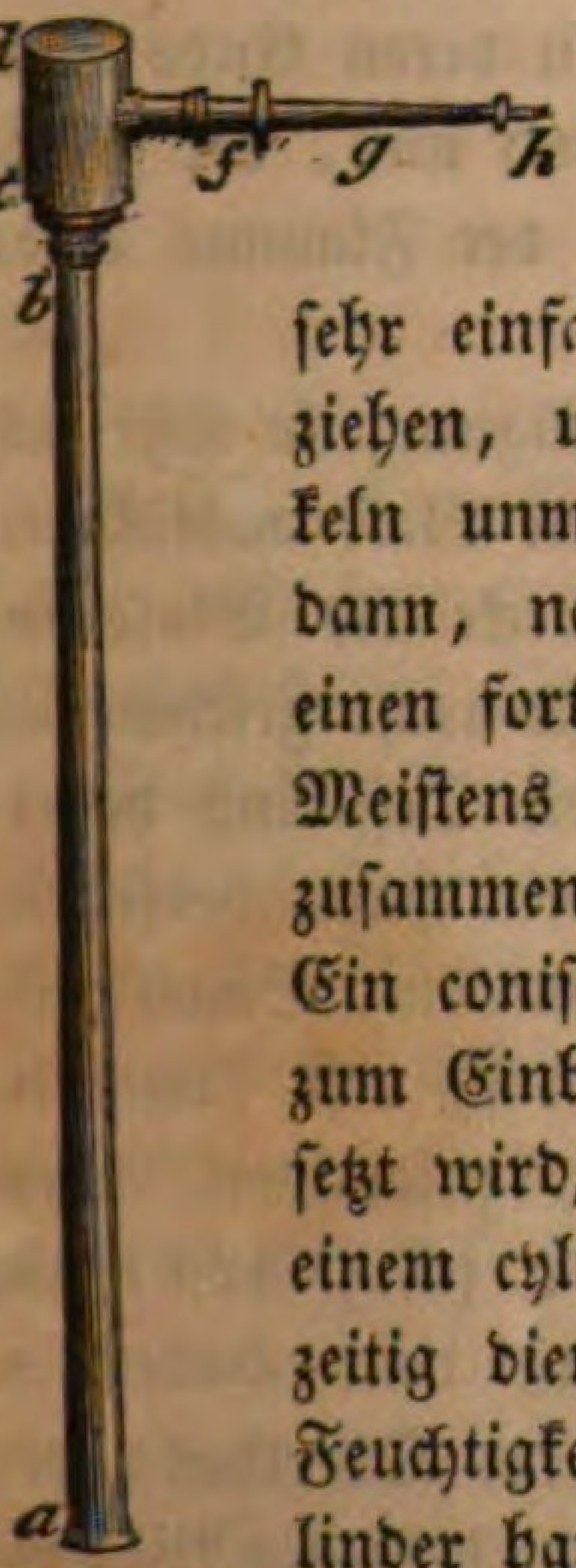


Fig. 122.

leeren zu können, wenn man ſich des Inſtrumentes bedient hat. Auf einer der Seiten des Cylinders befindet ſich das kleine Anſatzſtück f, in welches das kleine Ausſtrömungsrohr g, die Spitze, eingeſchliffen oder eingedreht wird. Gewöhnlich ſteckt man auf das Ende dieſer Spitze kleine Aufſätze von Platin, h, welche mit einem mehr oder weniger großen Loche durchbohrt ſind, je nach der Art des Luftſtroms, den man hervorbringen will.

Bläſt man mit dem Löthrohr einen Luftſtrom in die Flamme einer Weingeiſtlampe (Fig. 123), ſo erhält man an der Spitze des erzeugten Flammenkegels eine Temperatur, welche hoch genug iſt, um einen ſehr feinen Platindraht zu ſchmelzen. Leitet man aber, ſtatt des Luftſtroms, einen Strom von Sauerſtoffgas in die Flamme, ſo erhält man eine ſo hohe Temperatur, daß man einen Platindraht, von einem halben Millimeter im Durchmeſſer, zum Schmelzen bringen kann. Mit dem oben § 60 beſchriebenen Gaſometer läßt ſich dieſer Verſuch leicht anſtellen. Man wendet hiezu die mit einem Hahne verſehene Seitenöffnung c an, in deren Ende man ein Anſatzrohr mit enger Oeffnung befeſtigt, und nun, bei geöffneten Hähnen, jene Oeffnung in das Innere der Flamme einer Weingeiſtlampe bringt.

Fig. 123.

Hat man keinen Gaſometer zu ſeiner Verfügung, ſo läßt ſich der Verſuch mit einer mit Sauerſtoffgas gefüllten Blaſe ausführen. Man läßt zu dieſem Zwecke die Blaſe im Waſſer aufweichen, um ſie recht geſchmeidig zu machen, bindet dann die Oeffnung deſſelben auf die kleine mit einem Hahn verſehene Metallſpitze r. Um ſie nun mit Sauerſtoffgas zu füllen, drückt man ſie erſt, um alle Luft aus ihr zu entfernen, zuſammen, dann ſchraubt man das Stück r (Fig. 124) auf eine kupferne Faſſung mit dem Hahne s. Dieſe Faſſung iſt auf dem Obertheile der Glasglocke C befeſtigt, welche über der Waſſerwanne ſteht und vorher mit Sauerſtoffgas

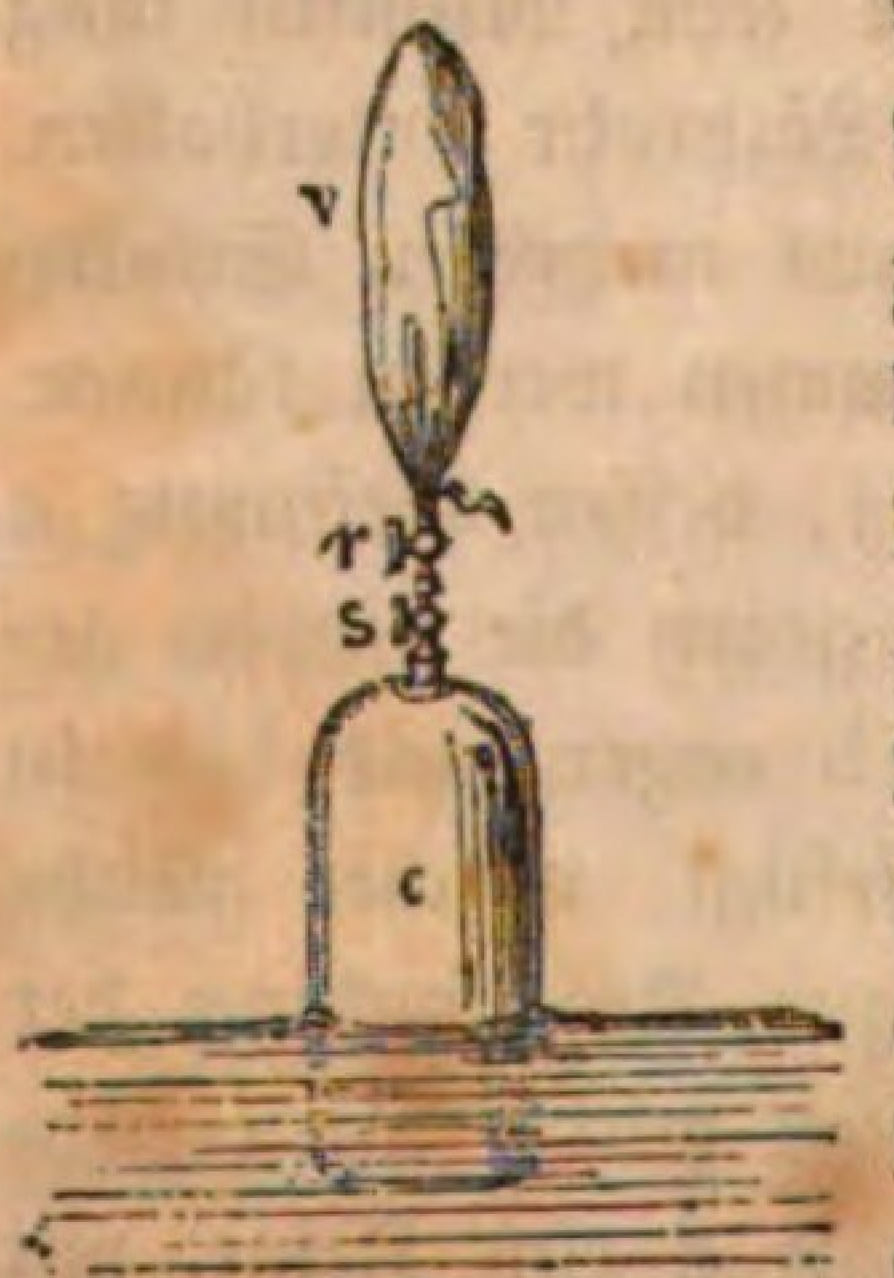


Fig. 124.

gefüllt iſt. Man öffnet die Hähne, und ſenkt die Glocke tiefer in das Waſſer der Wanne. Natürlich treibt nun das in die Glocke dringende Waſſer das Sauerſtoffgas aus dieſer in die Blaſe. Man ſchraubt dann das Stück r ab, ſteckt eine Spitze t (Fig. 125) darauf, und führt dieſe in die Flamme; indem man nun die Blaſe unter dem Arme zuſammendrückt, erhält man den Strom von Sauerſtoffgas.

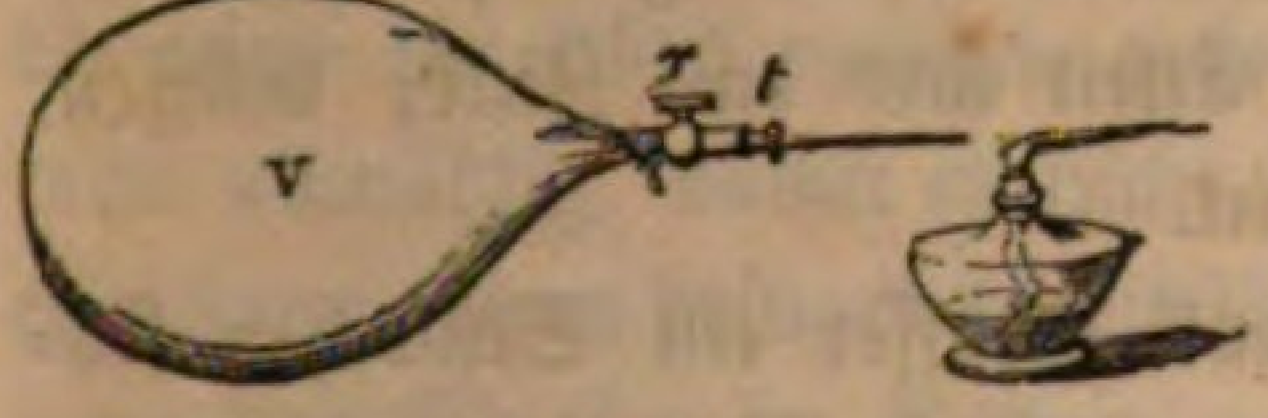


Fig. 125.

§ 66. Der Sauerſtoff iſt auch das weſentliche Element für das Athmen der Thiere. Bringt man ein Thier in eine Luft, die man vorher ihres Sauerſtoffs beraubt hat, ſo ſtirbt es in einigen Augenblicken.

Waſſerſtoff.

Hydrogenium.

Aequivalent: H = 12,50.

§ 67. Der Waſſerſtoff *) iſt ein Gas, welches, wie ſein Name auch ſagt (von ὕδωρ Waſſer, und γεννάω ich erzeuge), ein Beſtandtheil des Waſſers iſt.

Das Waſſer beſteht aus Sauerſtoff und Waſſerſtoff, und iſt das Material, deſſen man ſich in den Laboratorien ſtets zur Darſtellung des Waſſerſtoffs bedient. Wir erhielten den Sauerſtoff durch einfache Erhitzung von Queckſilberoxyd oder von Manganſuperoxyd oder von chlorſaurem Kali. Durch Wärme allein können wir aber das Waſſer nicht zerſetzen. Bringt man aber das

---

*) Das Waſſerſtoffgas wurde ſchon gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts dargeſtellt. Aber erſt 1766 lehrte Cavendiſh, ein berühmter engliſcher Naturforſcher, ſeine wichtigſten Eigenſchaften kennen.

Waſſer mit ſolchen Subſtanzen zuſammen, die deſſen Sauerſtoff aufzunehmen geneigt ſind, ſo kann man den Waſſerſtoff des Waſſers abſcheiden. Mehrere Metalle bringen dieſe Zerſetzung hervor. Einige, wie das Kalium und das Natrium, bringen ſie ſchon in der Kälte hervor; andere, wie das Eiſen und das Zink, müſſen, um dies zu bewirken, ſtark erhitzt ſein.

Wenn man unter eine Glocke voll Waſſer ein Stückchen Kalium oder Natrium bringt, ſo ſieht man dieſe Körper vermöge ihrer geringen ſpecifiſchen Schwere unter der Glocke emporſteigen, und von der Oberfläche jener Körper aus eine große Menge kleiner Gasbläschen ſich entwickeln. Dieſe Blaſen werden vom Waſſerſtoffgaſe gebildet, das in den oberen Theil der Glocke emporſteigt. Das Metall verſchwindet ſehr raſch, indem es ſich mit dem Sauerſtoff des Waſſers zu einem Oxyde verbindet. Dieſes löſt ſich im Waſſer auf, und man findet es wieder, wenn man das Waſſer der Glocke in einer Schaale verdampft. Um dieſen Verſuch bequem anſtellen zu können, füllt man eine Glocke über einer Queckſilberwanne mit Queckſilber an. Man läßt ein wenig Waſſer in den oberen Theil der Glocke treten, und bringt nun ein Stückchen Kalium unter die Glocke, welches dann ſehr ſchnell durch das Queckſilber zum Waſſer der Glocke emporſteigt.

§. 68. Um das Waſſer durch Eiſen zu zerſetzen, legt man ein Porcellanrohr in einen langen Ofen, den man einen Reverberirofen nennt (Fig. 126). Man legt in das Rohr mehrere kleine

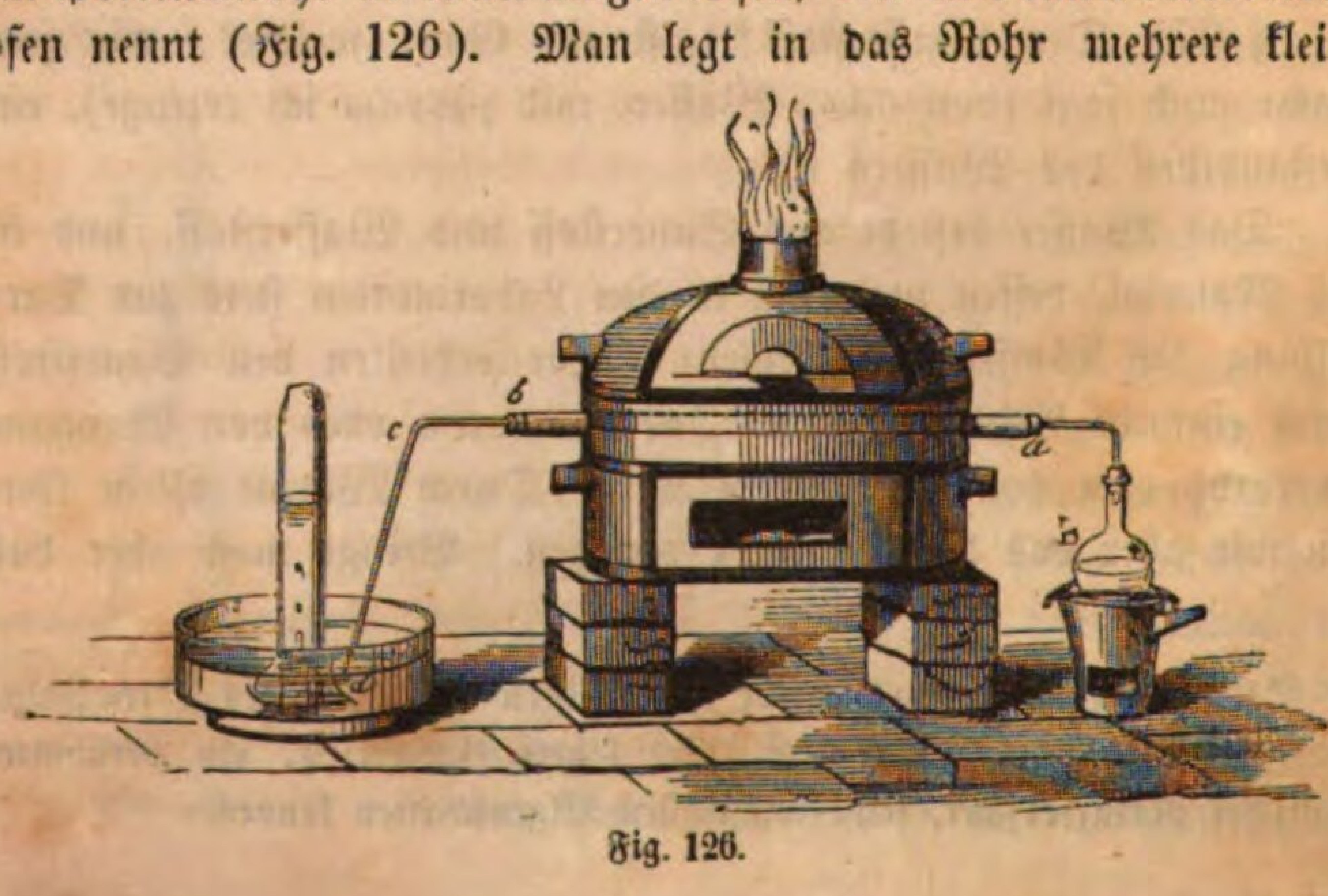


Fig. 126.

Bündel feinen Eiſendrahts. An das eine Ende a des Rohrs befeſtigt man mittelſt eines Korkes und eines gebogenen Glasrohrs einen kleinen Kolben mit Waſſer, an das andere Ende ein Ableitungsrohr c d, welches das Gas unter eine Glocke leiten kann, die über die Waſſerwanne geſtellt wird. Man erhitzt das Porcellanrohr allmählig, damit es nicht ſpringt bei allzu raſcher Temperaturerhöhung; man bringt es allmählig bis zur Rothglühhitze. Nun bringt man das Waſſer im Kolben zum Sieden. Wenn der Waſſerdampf über das glühende Eiſen ſtreicht, ſo entzieht ihm dieſes ſeinen Sauerſtoff und das frei gewordene Waſſerſtoffgas begiebt ſich unter die Glocke.

§. 69. Das Eiſen kann für ſich allein in der Kälte das Waſſer nicht zerſetzen; ſoll dies geſchehen, ſo muß das Eiſen rothglühend ſein. Anders verhält es ſich, wenn man dem Waſſer eine ſehr kräftige Säure zuſetzt, wie z. B. Schwefelſäure; in dieſem Falle vermag das Eiſen ſchon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zerſetzung des Waſſers zu bewirken. Die Urſache dieſer Zerſetzung iſt derjenigen analog, welche auch ſchon in der Kälte die Zerſetzung des Manganſuperoxydes durch concentrirte Schwefelſäure bewirkt (§. 61). Die Erfahrung lehrt, daß, wenn mehrere zuſammengeſetzte Körper mit einander in Berührung kommen, und wenn aus der Verbindung ihrer Elemente neue zuſammengeſetzte Körper entſtehen können, die unter ſich eine große Verwandtſchaft beſitzen, ſo beſtimmt dieſer Umſtand ſtets ihre Bildung. Wir werden ſpäter Gelegenheit haben, viele Beiſpiele als Stützen dieſer Behauptung anzuführen. Auch bei dem Verſuche, mit dem wir uns eben beſchäftigen, bietet ſich ein Umſtand der Art dar. Die erſte Verbindung des Eiſens mit Sauerſtoff, das Eiſenoxydul, iſt eine ſehr kräftige Baſis, die zur Schwefelſäure eine ſehr große Verwandtſchaft zeigt. Das Eiſen, was für ſich allein in der Kälte das Waſſer nicht zerſetzen kann, erlangt durch die Gegenwart der Schwefelſäure eine größere Verwandtſchaft zum Sauerſtoff, nämlich durch die Verwandtſchaft der Säure zum Eiſenoxydul. Das Waſſer wird nun zerſetzt, das dadurch gebildete Ei-

ſenoxydul verbindet ſich mit der Schwefelſäure, um ein Salz, das ſchwefelſaure Eiſenoxydul, zu bilden.

Die Formel, welche wir der Schwefelſäure geben, iſt SO^3; die Formel des Waſſers iſt HO, wie wir bald ſehen werden. Der Vorgang kann alſo durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$Fe + SO^3 + HO = (FeO + SO^3) + H.$$

Das in den Laboratorien zur Darſtellung des Waſſerſtoffgaſes gebräuchliche Verfahren gründet ſich auf dieſe Zerſetzung; nur wendet man man meiſtens, ſtatt des Eiſens, Zink an, und zwar wählt man entweder hiezu das im Handel vorkommende gewalzte Zink, welches man dann vorher in kleine Streifen zerſchneidet, oder man bedient ſich zweckmäßig des gekörnten Zinks. Um dies zu erhalten, ſchmilzt man das im Handel in dicken Platten vorkommende Zink in einem Thontiegel, und gießt das geſchmolzene Metall in einem dünnen Strahle in einen Eimer voll Waſſer. Es zertheilt ſich dann in eine unendliche Menge kleiner Körner und Blätter, die eine große Oberfläche darbieten. Man bringt das Zink in eine zweihalſige Flaſche (Fig. 127). In die eine Oeffnung derſelben befeſtigt man ein Ableitungsrohr, um das Gas unter eine mit Waſſer gefüllte Glocke zu leiten; in die andere Oeffnung ſteckt man durch den Kork eine Röhre, die ſich an ihrem oberen Ende trichterförmig erweitert, während ihr unteres Ende bis faſt auf den Boden der Flaſche reicht. Zuerſt ſchüttet man Waſſer durch dies Rohr in die Flaſche bis ſie etwa halb gefüllt iſt, und gießt nun Schwefelſäure in kleinen Portionen nach. Sobald die Säure das Zink berührt, beginnt die Zerſetzung; die Temperatur erhöht ſich, und das Waſſerſtoffgas entwickelt ſich in Menge. Wenn die Gasentwickelung nachläßt, gießt man wieder von neuem eine kleine Menge Schwefelſäure durch den Trichter des Eingußrohrs nach. Das gebildete ſchwefelſaure Zinkoxyd bleibt in der Flüſſigkeit gelöſt, und kann durch Verdunſtung derſelben leicht erhalten werden. Wenn ein Apparat bereits zur Entwickelung

Fig. 127.

großer Mengen von Waſſerſtoffgas gedient hat, ſo ſetzt die Flüſſigkeit beim Erkalten oft beträchtliche Mengen des ſchwefelſauren Zinkoxyds in kryſtalliſirtem Zuſtande ab.

§. 70. Das Waſſerſtoffgas iſt farblos, und wenn es ganz rein iſt, geruchlos. Das auf die eben beſchriebene Weiſe erhaltene Gas hat ſtets einen widerlichen Geruch, der von einer ſehr geringen Menge fremder, dem Gaſe beigemengter Subſtanzen herrührt, deren Abſcheidung wir bald lehren werden.

Das Waſſerſtoffgas iſt bis jetzt noch nicht tropfbar-flüſſig erhalten, trotz Anwendung des kräftigſten Druckes und der niedrigſten Temperatur, über die man verfügen kann. Es iſt das leichteſte aller bekannten Gaſe; die Dichtigkeit der Luft, zu 1,0000 angenommen, iſt die Dichtigkeit deſſelben = 0,0692. Ein Liter dieſes Gaſes wiegt, unter den normalen Verhältniſſen des Drucks und der Temperatur: 0,0896 Gramm. Das Waſſerſtoffgas iſt alſo ungefähr 14½ mal leichter, als die Luft; auf dieſe Eigenſchaft gründet ſich ſeine Anwendung zur Füllung von Luftballons. Ein Ballon von Goldſchlägerhaut von 2 bis 3 Decimeter Durchmeſſer, mit Waſſerſtoffgas gefüllt, kann ſchon in der Luft emporſteigen.

Ein Volumen reines Waſſerſtoffgas von 60 Cubikmetern wiegt 5,38 Kilogramm; ein gleiches Volumen atmoſphäriſche Luft wiegt, unter gleichen Verhältniſſen: 77,59 Kilogramm Wenn alſo die Hülle von Gummitaffet für einen Ballon von 60 Cubikmeter Inhalt, mit ſeinem Schiffchen und deſſen Inhalt zuſammen, weniger wiegt, als 72,21 Kilogramm, ſo wird ſich der Ballon noch in der Luft erheben.

Seifenblaſen, die mit Waſſerſtoffgas aufgeblaſen ſind, ſteigen in der Luft empor und entzünden ſich bei der Berührung mit einer Lichtflamme. Um ſolche Blaſen zu erhalten, füllt man eine mit einem Hahne verſehene Blaſe mit Waſſerſtoffgas, paßt in die Faſſung dieſer Blaſe ein enges Rohr, und taucht das Ende dieſes Rohrs in Seifenwaſſer, ſo daß ein Tropfen deſſelben beim Herausziehen daran hängen bleibt. Nach Oeffnung des Hahnes drückt man die Blaſe ſchwach zuſammen, die ſich nun bildenden Seifenblaſen löſen ſich von ſelbſt los, ſobald ſie groß genug geworden ſind.

§ 71. Das Waſſerſtoffgas iſt äußerſt leicht verbrennlich; in Berührung mit der Luft brennt es mit einer ſehr wenig leuchtenden Flamme. Hält man über dieſe Flamme einen kalten Körper, ſo ſetzt ſich auf dieſem Körper Waſſer, das Produkt der Verbrennung, ab. Man kann dieſen Verſuch machen, indem man ein brennendes Schwefelholz an die Oeffnung einer mit Waſſerſtoffgas gefüllten Glocke bringt, oder, indem man in die eine Oeffnung einer Flaſche, aus der ſich Waſſerſtoffgas entwickelt, ſtatt des früheren Gasleitungsrohrs, ein gebogenes Rohr mit ausgezogener Spitze bringt (Fig. 128). Man läßt das Gas zuerſt eine Zeitlang ſich entwickeln, um ſicher zu ſein, daß keine atmoſpäriſche Luft mehr in der Flaſche zurückgeblieben iſt, und bringt dann ein brennendes Schwefelholz an die ausgezogene Spitze; das Waſſerſtoffgas entzündet ſich und brennt mit einer wenig leuchtenden Flamme fort. Man hat dieſen Apparat die **philoſophiſche Lampe** genannt.

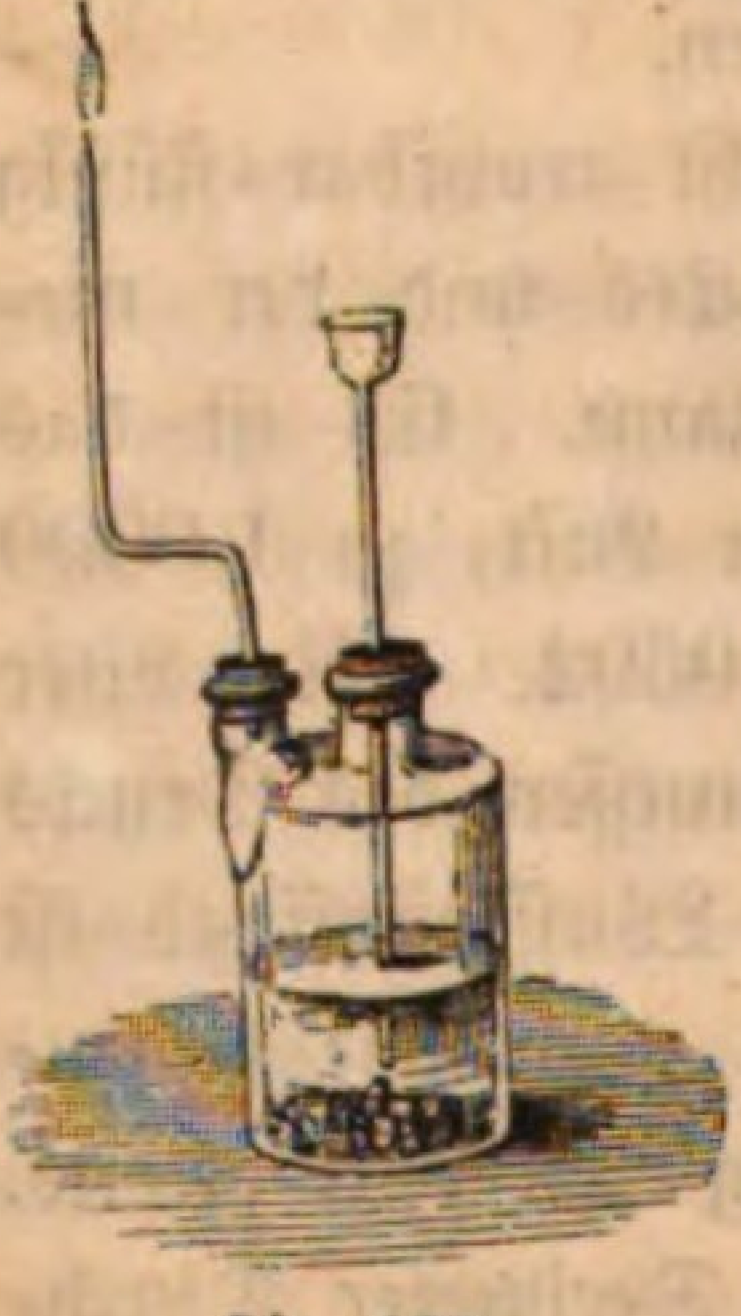


Fig. 128.

Eine Gemenge von Waſſerſtoffgas und Luft verbrennt mit Exploſion. Dieſe Exploſion iſt bei einem Gemenge von 2 Maaß Waſſerſtoff und 5 Maaß Luft von der allerheftigſten Art. Man darf dieſe leichte Exploſion eines Gemenges von Waſſerſtoff und atmoſphäriſcher Luft nicht außer Acht laſſen, wenn man obigen Verſuch anſtellen, oder überhaupt Waſſerſtoff anzünden will. Wartet man mit dem Anzünden des Gaſes nicht, bis die Luft völlig aus der Flaſche ausgetrieben iſt, ſo pflanzt ſich das Feuer in das Innere der Flaſche fort bis zu dem exploſiven Gasgemenge; die Flaſche fliegt bei der Exploſion in tauſend Stücke, und der Experimentirende läuft Gefahr ſchwer verwundet zu werden. Ein Gemenge von 2 Maaß Waſſerſtoff und 1 Maaß Sauerſtoff bringt, wenn es verbrennt, eine noch viel heftigere Exploſion hervor, als ein Gemenge von Waſſerſtoff und Luft. Jenes Gemenge führt, wegen des ſehr ſtarken Knalles bei der Exploſion den Namen: Knallgas.

So wenig Licht auch die Flamme des verbrennenden Waſſer-

ſtoffgaſes entwickelt, ſo iſt doch die dabei erzeugte Wärme ſehr bedeutend. Dieſe Wärme wird ganz außerordentlich ſtark, wenn man zu ſeiner Verbrennung Sauerſtoffgas zuleitet. Mittelſt des

Fig. 129.

Gaſometers (Fig. 129) iſt dieſes leicht zu zeigen; man braucht nur die Spitze bei c in die Flamme des Waſſerſtoffgaſes zu bringen; dieſe Flamme wird dann viel kleiner, weil die Verbrennung des Gaſes jetzt auf einem viel beſchränkteren Raume ſtattfindet. Dadurch, daß man den Hahn mehr oder weniger öffnet, kann man nach Belieben den Sauerſtoffſtrom verſtärken und ſchwächen. Wenn die Flamme die möglichſt kleine Ausdehnung zeigt, ſo iſt das Verhältniß von Sauerſtoff das paſſendſte. Die durch Sauerſtoff genährte Flamme des Waſſerſtoffgaſes bringt den höchſten Hitzgrad hervor, den man noch durch Verbrennung erreicht hat; ſie bringt Körper, z B. Kalk, zum Schmelzen, welche nicht die mindeſte Veränderung erleiden bei den höchſten Temperaturen, die wir in unſeren Oefen hervorzubringen vermögen.

Man hat verſchiedene Apparate erdacht, um dieſe Verbrennung

Fig. 130.

des Waſſerſtoffs durch Sauerſtoff zu bewirken. Das Newmanſche Knallgasgebläſe beſteht aus einem Behälter aus ſtarkem Eiſenblech (Fig. 130), umgeben mit eiſernen Reifen, auf dem eine Druckpumpe P befeſtigt iſt, welche dazu dient, das Knallgas (2 Maaß Waſſerſtoff und 1 Maaß Sauerſtoff) in den Behälter unter ſtarkem Druck einzupreſſen. Dieſe Pumpe ſaugt durch die Oeffnung t das Gasgemenge ein, welches ſich entweder in einer Glocke befindet, die, mit einem Hahn verſehen, über der Waſſerwanne ſteht, oder, ſtatt in einer Glocke, beſſer in einem Gaſometer

enthalten iſt, wie Fig. 129 zeigt. Um dies auszuführen, muß man zuerſt den Behälter luftleer machen, was ſich mit derſelben Pumpe ausführeu läßt, wenn man nur das Spiel der Ventile umkehrt. Wenn der Behälter luftleer iſt, ſo läßt man die Pumpe als Druckpumpe wirken, und preßt nun das Gasgemenge in den Behälter. An demſelben befindet ſich das Blasrohr s, welches mit einem Hahne verſehen iſt und in eine Spitze mit ſehr enger Oeffnung endigt, an der man das Gasgemenge anzündet. Um zu verhüten, daß ſich die Entzündung bis in das Innere des Behälters fortpflanze, was eine ſchreckliche Exploſion verurſachen würde, bringt man vor dem Blasrohr ein weiteres Meſſingrohr T an, in dem ſich eine große Anzahl von Scheiben eines feinen Metallgewebes eingeſchichtet ſindet, welche die Gaſe abkühlen und ſo hindern, daß die Verbrennung ſich bis ins Innere des Behälters fortpflanzt. Trotz dieſer Vorſicht ſind dennoch ähnliche Apparate, wie der eben beſchriebene, zerſchmettert und haben ſehr bedeutendes Unglück veranlaßt.

Man zieht es deshalb jetzt vor, die Gaſe getrennt aufzubewahren, und ſie erſt in geringer Entfernung von der Mündung des Gebläſes zuſammentreten zu laſſen, wodurch man ſich vor jeder Gefahr einer Exploſion ſichert. Man bedient ſich dazu zweier Gaſometer, wovon der eine mit Sauerſtoff, der andere mit Waſſerſtoff gefüllt iſt. Zwei Röhren, r und s, welche an die Oeffnung c der Gaſometer befeſtigt ſind, führen die beiden Gaſe von dieſen aus in ein einziges Meſſingrohr L (Fig. 131) zuſammen, welches eine große Menge von runden aufeinander geſchichteten Scheibchen eines dichten Metallgewebes enthält; auf dies Rohr ſchraubt man nun eine Gebläſeſpitze, am Ende mit einem Aufſatz von Platin verſehen. Man öffnet die Hähne a der beiden Gaſometer ſo weit, daß in den Waſſerſtoffgaſometer doppelt ſo viel Waſſer einfließt, als in den Sauerſtoffgaſometer. Dieſe Stellung der Hähne muß vorher beſtimmt worden ſein, als die Gaſometer noch voll Luft waren. Dies zu erlangen, bietet gar keine Schwierigkeiten, wenn

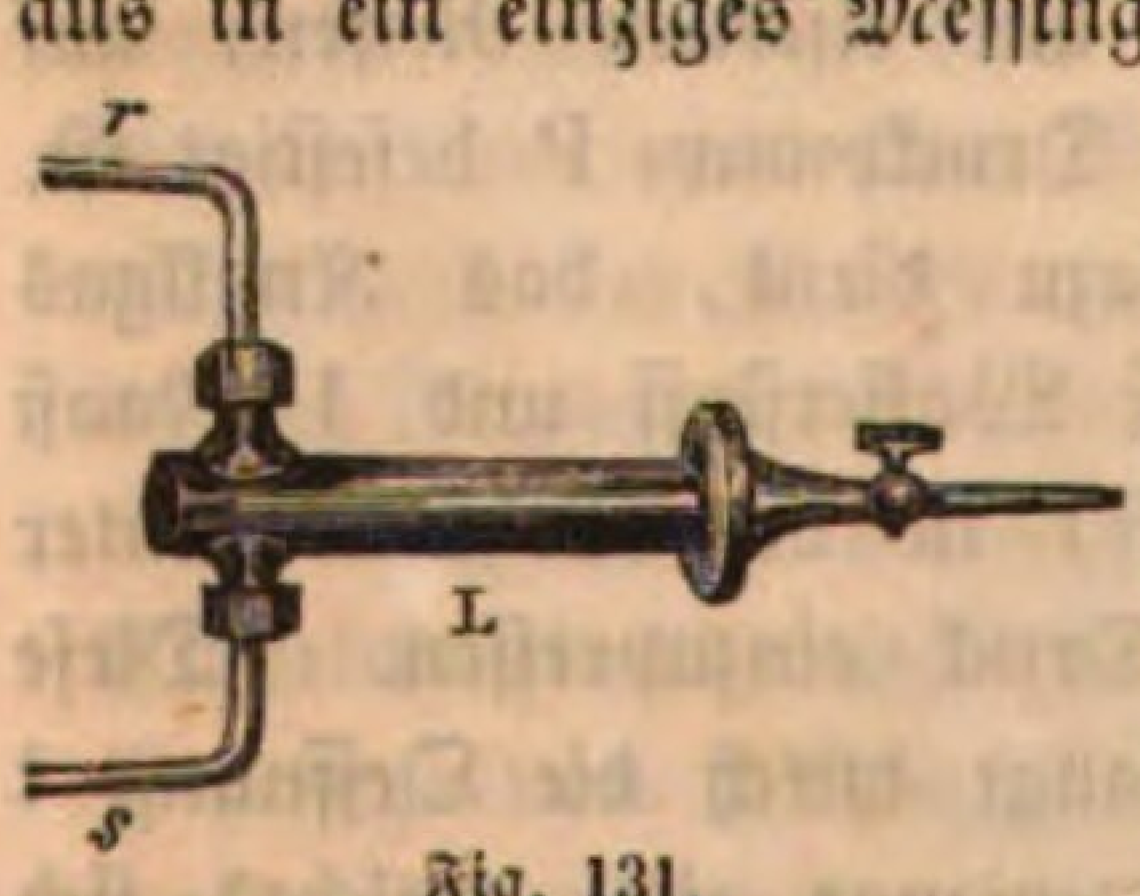


Fig. 131.

auf den Röhren g h, welche als Anzeiger des Waſſerſtandes in den Gaſometern dienen, eine Theilung angebracht iſt. Um leicht die paſſende Stellung der Hähne wieder aufzufindeu, hat man auf dem Schlüſſel jedes Hahns eine Nadel befeſtigt und auf dem Gehäuſe der Hähne einen getheilten Kreis, über dem ſich die Nadel bewegt. Wenn dann die paſſende Stellung des Hahns ein für alle Male beſtimmt iſt, ſo braucht man nur den Hahn ſo zu drehen, daß die Nadel wieder auf dem nämlichen Theilſtriche des Kreiſes ſteht, um ſtets dieſelbe Ausflußgeſchwindigkeit für das Gas zu haben.

Richtet man den brennenden Strom auf ein Kreideſtäbchen, ſo wird der Kalk glühend und erzeugt ein ganz außerordentlich helles blendendes Licht, welches den Namen: „Drummond's Licht", erhalten hat.

§ 72. Das Waſſerſtoffgas iſt verbrennlich; aber es kann die Verbrennung anderer Körper nicht unterhalten. Um dies zu zeigen, ſchließt man mit einer kleinen geſchliffenen Glasplatte die gut geebnete Oeffnung einer Glocke, die voll Waſſerſtoffgas in der Waſſerwanne ſteht, hebt die ſo verſchloſſene Glocke, ohne ſie umzukehren, heraus, hält nun eine kleine brennende Kerze, am Ende eines umgebogenen Eiſendrahtes befeſtigt, bereit, wie dies Fig. 132 zeigt, und zieht nun die Glasplatte unter der Oeffnung der Glocke ſo viel, als nöthig iſt, zur Seite, um raſch die brennende Kerze bis in die Mitte der Glocke hinaufzuführen; die Kerze erliſcht unmittelbar.

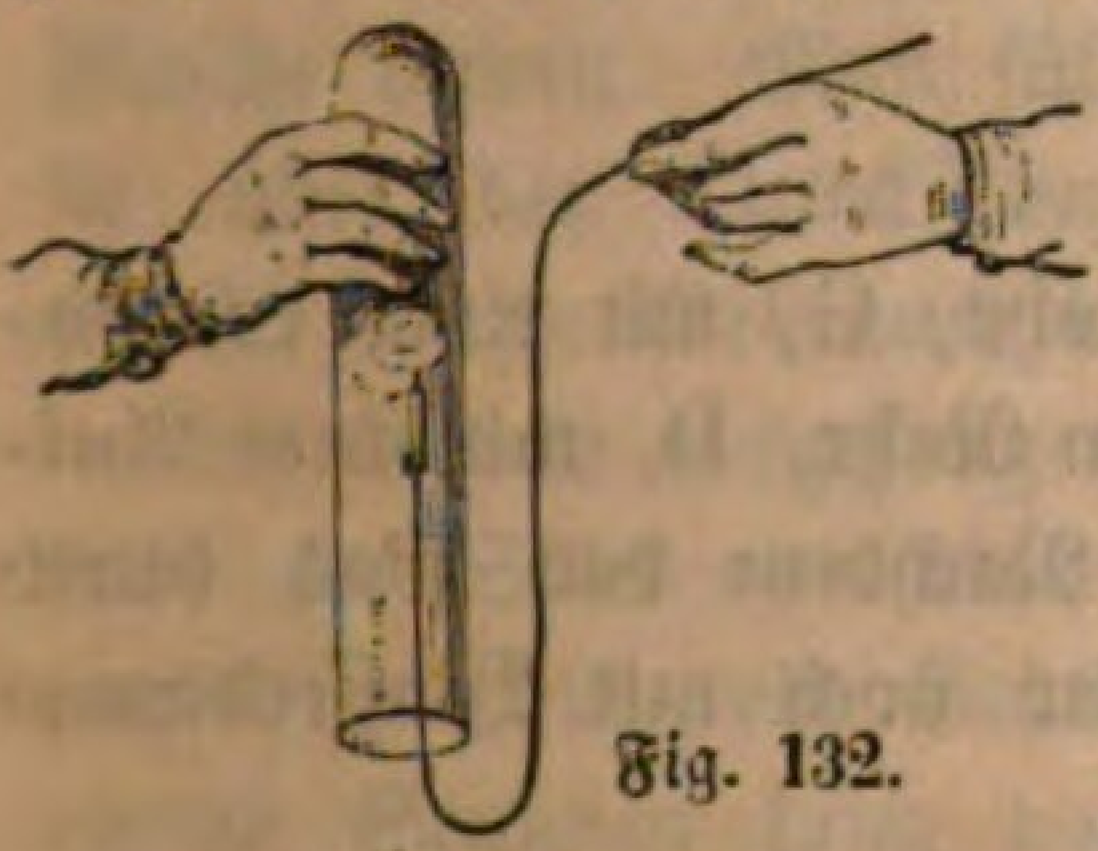


Fig. 132.

§ 73. Das Zink des Handels iſt niemals ganz rein; es enthält ſtets etwas Kohle gebunden, und bisweilen Spuren von Arſenik und von Schwefel. Löſt man ein ſolches Zink in verdünnter Schwefelſäure auf, ſo verbindet ſich eine ſehr kleine Menge Waſſerſtoff mit dem Kohlenſtoff, und bildet eine ölartige, ſehr ſtinkende Subſtanz, welche dem ganzen Waſſerſtoffgaſe einen höchſt unangenehmen Geruch mittheilt. Das Arſenik und der Schwefel verbinden ſich ebenfalls mit einer kleinen Menge Waſſerſtoff. Von allen dieſen fremdartigen Subſtanzen und von allem Geruche kann man das Waſſerſtoffgas befreien, wenn man es einige Zeit ſtehen

läßt, zuerſt über Aetzkali, welches die ölige Subſtanz und die Verbindung des Schwefels mit Waſſerſtoffgas abſorbirt, dann über Queckſilberchlorid oder Aetzſublimat, wodurch die Verbindung des Arſeniks mit Waſſerſtoffgas abſorbirt wird. Um dies leicht zu erreichen, läßt man das Gas durch zwei lange Uförmig gebogene Röhren hindurchgehen (Fig. 133), welche mit Stückchen von Bim-

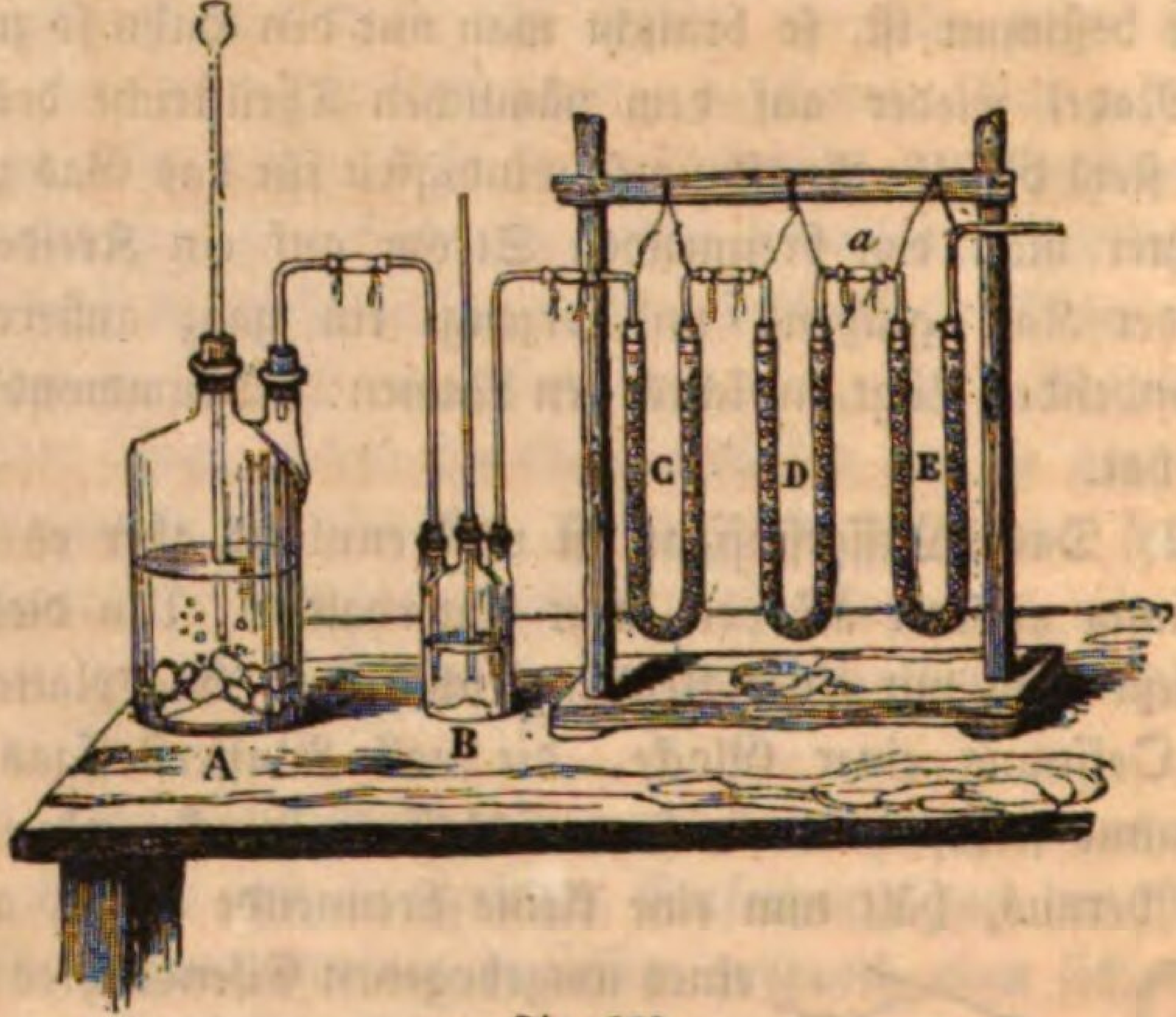


Fig. 133.

ſtein gefüllt ſind, die man im erſten Rohr, C, mit einer concentrirten Auflöſung von Aetzkali, im zweiten Rohr, D, mit einer Auflöſung von Queckſilberchlorid, tränkt. Nachdem das Gas durch dieſen Apparat gegangen iſt, iſt es nur noch mit Waſſerdampf gemengt.

Es iſt oft nöthig, mit trocknen Gaſen zu operiren. Man fängt ſie dann nicht über Waſſer, ſondern über einer Queckſilberwanne auf. Solche Wannen ſind meiſtens aus Marmor oder aus einem anderen dichten Geſtein gearbeitet; die kleinſten ſind aus Porcellan oder Gußeiſen. Man giebt ihnen im Inneren eine ſolche Form, daß ſie ſo wenig als möglich Queckſilber erfordern, und doch dabei eine für ihren Gebrauch hinreichende Tiefe an gewiſſen Stellen beſitzen. Die Figuren 134 und 135 zeigen zwei vertikale Durchſchnitte einer marmornen Queckſilberwanne; Fig. 134 zeigt einen Längsdurchſchnitt, und Fig. 135 einen Querdurchſchnitt nach der

Ebene x y der Fig. 134. Die Linie z u giebt den Stand des Queckſilbers an.

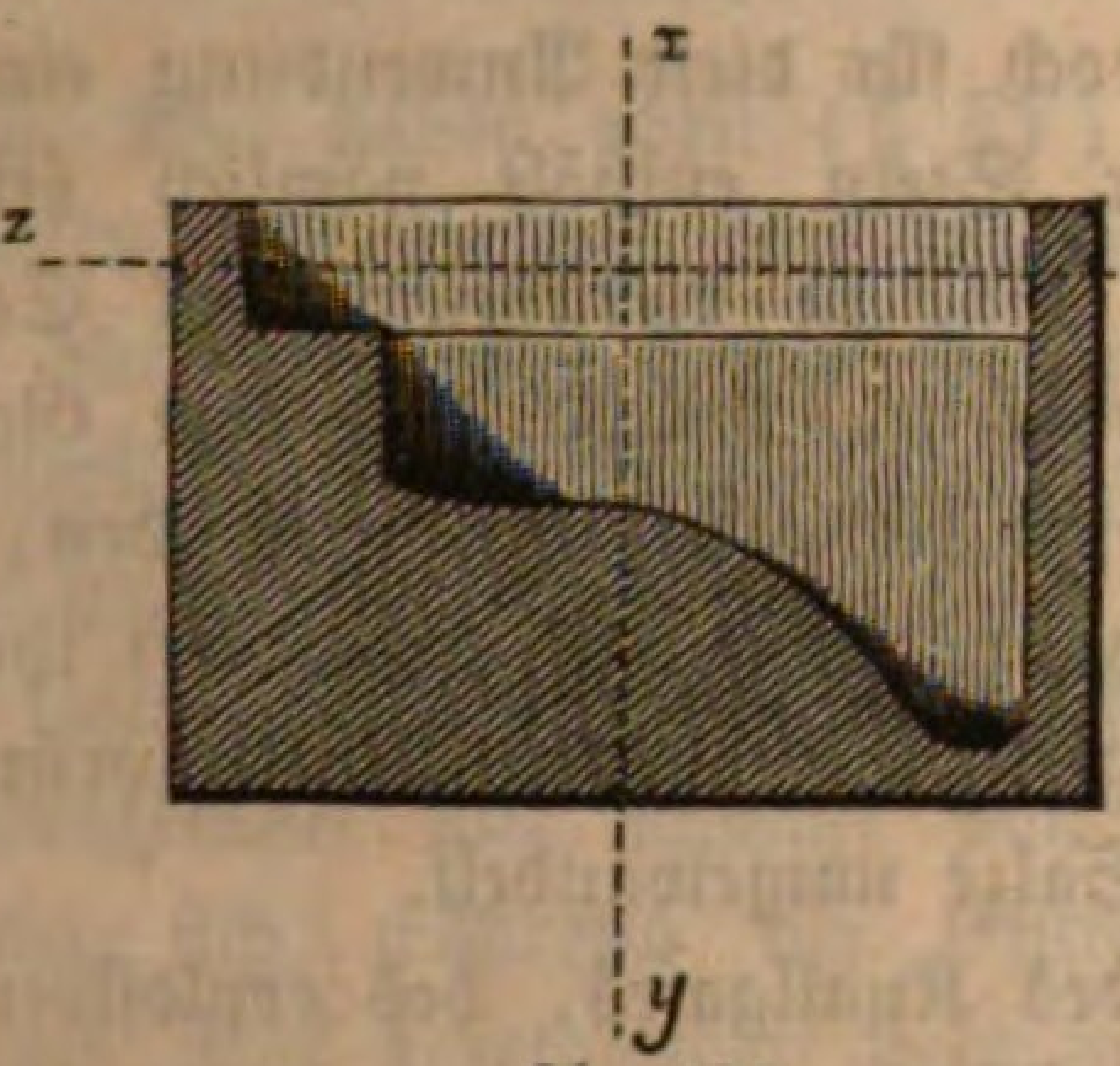


Fig. 134.

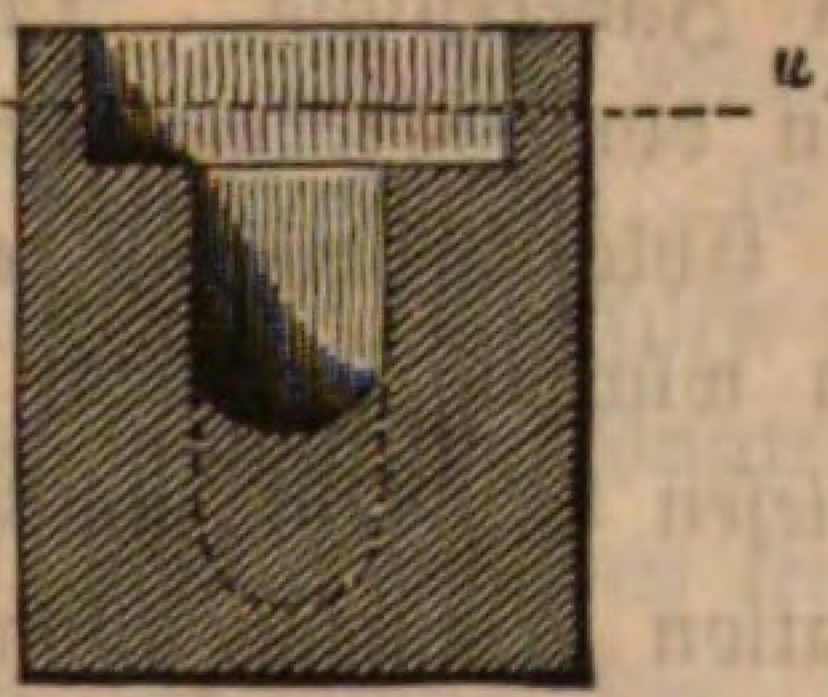


Fig. 135.

Die Glocken, in denen man dann die Gaſe auffängt, müſſen zuvor gut getrocknet ſein. Um eine Glocke oder eine Flaſche zu trocknen, wärmt man ſie über einigen Kohlen, wobei man ſie nach allen Seiten dreht, um ſie gleichförmig zu erwärmen; man bläſ't dabei beſtändig mit einem gewöhnlichen Blaſebalge, an deſſen Spitze ein Glasrohr befeſtigt iſt, welches lang genug iſt um bis auf den Boden der Flaſche zu reichen, Luft in die Flaſche hinein. Man füllt die Glocke mit Queckſilber, und kehrt ſie über der Queckſilberwanne um, ganz ſo, wie dies oben (§ 58) beim Gebrauch der Waſſerwanne angegeben iſt. Um das in der Glocke aufgefangene Gas zu trocknen, bringt man in dieſelbe ein Stück von einer Subſtanz, die das Waſſer ſehr begierig anzieht, z. B. ein Stück geſchmolzenes Chlorcalcium, was man einige Stunden lang darauf wirken läßt. Sonſt trocknet man auch das Gas, bevor man es in der Glocke auffängt, nämlich dadurch, daß man es, vor ſeinem Austritte aus dem oben beſchriebenen Apparate in die Glocke, noch durch ein drittes Uförmig gebogenes Rohr E (Fig. 133) hindurchleitet, welches mit Stückchen von Chlorcalcium gefüllt iſt.

Auch durch Anwendung der concentrirten Schwefelſäure, die das Waſſer mit großer Begierde anzieht und bei der gewöhnlichen Luft der Temperatur nicht merklich verdampft, laſſen ſich Gaſe vollſtändig trocknen. Die bequemſte Art ihrer Anwendung zum Trocknen der Gaſe beſteht darin, daß man dieſe letzteren durch

ein Uförmiges Rohr leitet, welches mit Bimſteinſtückchen gefüllt iſt, die man mit concentrirter Schwefelſäure tränkt. Der hierzu beſtimmte Bimſtein bedarf jedoch für dieſe Anwendung einer vorherigen Zubereitung. Dieſer Stein enthält nämlich oft kleine Mengen von Chlormetallen, die, in Berührung mit Schwefelſäure, Chlorwaſſerſäure entwickeln, welche ſich dem Gaſe beimiſchen würde. Um nun dieſen Uebelſtand zu vermeiden, tränkt man dieſen Bimſtein mit Schwefelſäure und unterwirft ihn einer Calcination in einem Thontiegel. So werden alle Chlorüre ſicher zerſetzt und in ſchwefelſaure Salze umgewandelt.

§ 74. Die Entzündung des Knallgaſes, des exploſiven Gasgemenges aus Sauerſtoff und Waſſerſtoffgas, geſchieht nicht bloß durch Berührung deſſelben mit einer Flamme, oder durch den Durchgang des elektriſchen Funkens, ſondern auch durch bloße Berührung in der Kälte mit gewiſſen feſten Körpern, vorzugsweiſe durch Platinſchwamm. *) Bringt man in ein Probierröhrchen, worin ſich ein Gemenge aus 2 Maaß Waſſerſtoffgas und 1 Maaß Sauerſtoffgas befindet, ein Stück Platinſchwamm, ſo findet augenblicklich die Exploſion ſtatt. Leitet man auf ein Stück Platinſchwamm, an der Luft, einen Strom von Waſſerſtoffgas, ſo wird der Platinſchwamm glühend und das Gas entzündet ſich augenblicklich. Die Wirkung des Platinſchwammes, unter dieſen Umſtänden, iſt noch nicht gehörig erklärt; man hat ſie benutzt zur Conſtruction der Waſſerſtoffgas-Feuerzeuge.

Verbindungen des Waſſerſtoffs mit Sauerſtoff.

§ 75. Wir kennen zwei Verbindungen des Waſſerſtoffs mit dem Sauerſtoff. Die erſte Verbindung, das Waſſerſtoffoxyd, iſt nichts anderes, als das Waſſer. **)

---

*) Platinſchwamm nennt man das metalliſche Platin, wenn es ſich in dem ſehr lockeren, ſchwammigen Zuſtande befindet, in dem man es bei der Zerſetzung gewiſſer Platinverbindungen durch Erhitzen erhält.

**) Das Waſſer wurde von den Alten als eins der vier Elemente der Natur betrachtet. Erſt gegen das Ende des 18ten Jahrhunderts er-

Waſſerſtoffoxyd oder Waſſer. HO.

§ 76. Wir haben oben (§ 71) geſehen, daß an der Luft verbrennender Waſſerſtoff, die Bildung von Waſſer veranlaßt; ſoll aber der § 71 angeführte Verſuch beweiſend ſein, ſo muß das Waſſerſtoffgas vor ſeiner Verbrennung durch Trocknen völlig waſſerfrei gemacht werden, weil man ſonſt einwenden könnte, das auf dem kalten Körper abgeſetzte Waſſer ſei nur von den feuchten Gaſen fortgeführt und ſtamme von der Auflöſung her, deren Temperatur ſich während der Einwirkung von Schwefelſäure, Waſſer und Zink aufeinander ſtets merklich erhöht. Man ordnet den Apparat dann ſo an, wie es Fig. 136 zeigt. Hält man nun

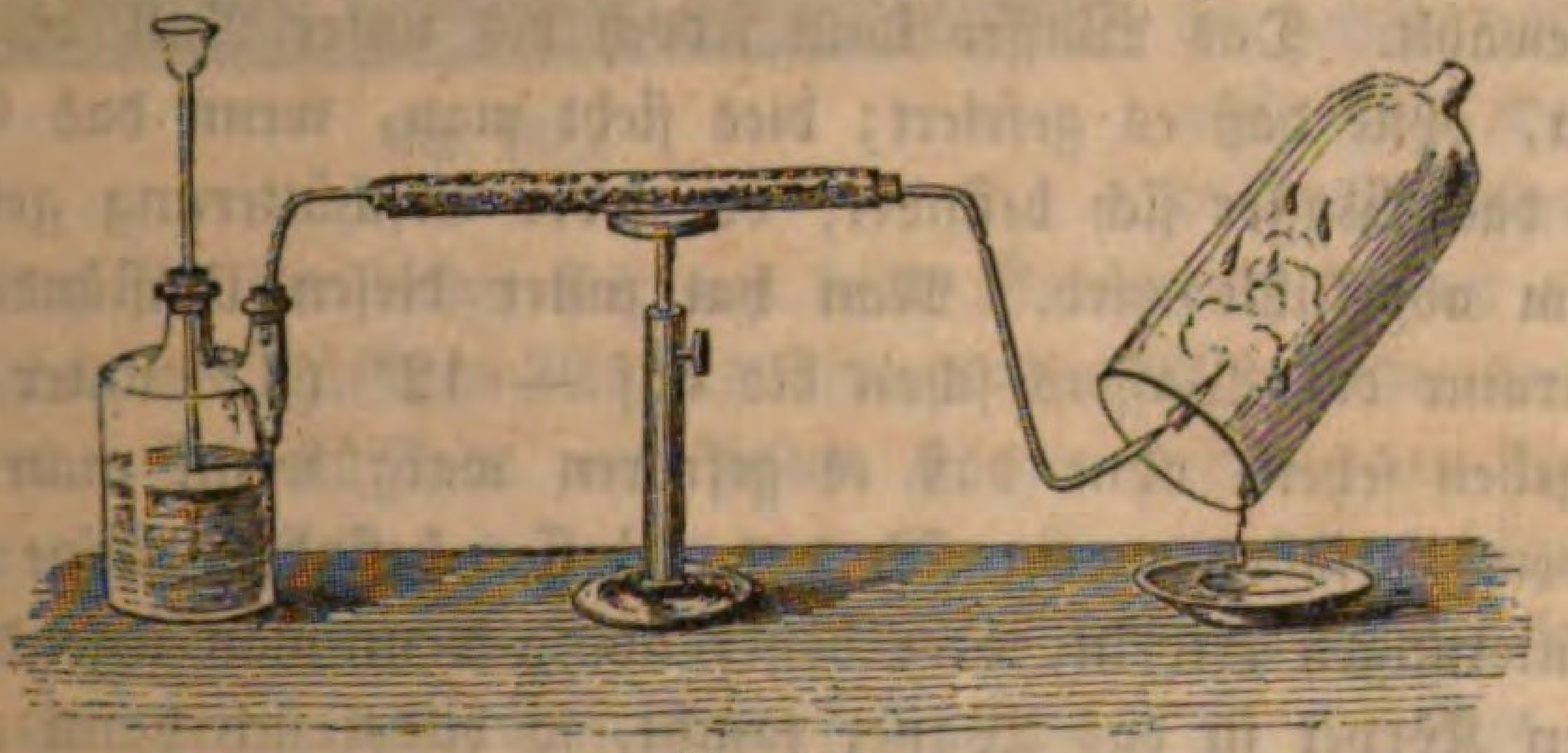


Fig. 136.

eine tubulirte Glocke, ſchwach geneigt, über die Flamme, ſo fließt das durch die Verbrennung gebildete Waſſer an den Wänden der Glocke herunter und kann in einer untergeſtellten Schaale aufgeſammelt werden. Man kann auf dieſe Weiſe ſo viel man will davon erhalten.

§ 77. Das reine Waſſer beſitzt weder Geruch, noch Geſchmack; es iſt, in dünnen Schichten geſehen, farblos; aber in

---

kannte man, daß das Waſſer eine aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzte Subſtanz ſei. Prieſtley beobachtete zuerſt, daß ſich, wenn Waſſerſtoffgas in einem Glasgefäße verbrennt, ſei es auf Koſten der atmoſphäriſchen Luft oder des Sauerſtoffgaſes, an den Wänden des Gefäßes eine gewiſſe Menge Waſſer abſetzt. Auf unumſtößliche Weiſe wurde aber die Zuſammenſetzung des Waſſers erſt durch die faſt gleichzeitigen Verſuche von Watt, Cavendiſh und Lavoiſier feſtgeſtellt.

einer Schicht von bedeutender Dicke geſehen, zeigt es eine ſehr deutliche grünliche Färbung.

In ſtarker Winterkälte geht das Waſſer in den feſten Zuſtand über. Die Temperatur, bei der der Uebergang des Waſſers aus dem feſten Zuſtande in den flüſſigen ſtatt findet, hat man zum Nullpunkte für das Thermometer gewählt. Bringt man ein Gefäß mit zerſtoßenem Eis oder Schnee in ein geheiztes Zimmer, ſo fängt das Eis ſogleich an zu ſchmelzen. Sobald dieſe Schmelzung einmal begonnen hat, zeigt ein Thermometer beſtändig dieſelbe Temperatur in dem Gemenge von Eis und Waſſer an, bis auch die letzten Eisſtückchen verſchwunden ſind. Dieſe Temperatur hat man zu einem der feſten Punkte des Thermometers gewählt. Das Waſſer kann jedoch bis unter Null abgekühlt werden, ohne daß es gefriert; dies ſieht man, wenn das Gefäß, worin das Waſſer ſich befindet, vor jeder Erſchütterung geſchützt, langſam abgekühlt wird. Man hat unter dieſen Umſtänden die Temperatur des Waſſers ſchon bis auf — 12° (12° unter Null) herabgehen ſehen, ohne daß es gefroren war; wenn man dann aber dem Gefäße, worin ſich das Waſſer befindet einige kleine Erſchütterungen ertheilt, oder beſſer noch, wenn man irgend einen fremden Körper in das Waſſer taucht, ſo bildet ſich dann augenblicklich Eis, und die Temperatur ſteigt wieder auf Null, und erhält ſich darauf, bis alles Waſſer feſt geworden iſt. Eine Erſcheinung gleicher Art zeigt ſich beim Schmelzen und Erſtarren aller Körper.

Die Umwandlung des flüſſigen Waſſers in Eis iſt eine wirkliche Kryſtalliſation deſſelben auf dem Wege der Schmelzung; ſehr ſelten bilden ſich aber dabei erkennbare Kryſtalle; es ſind meiſt nur Nadeln, die ſich in einander keilen und zuſammenhängende durchſichtige Maſſen bilden. Man bemerkt aber bisweilen erkennbare Formen in den kleinen Eisſchollen, die ſich mitten in ſchlammigen Gewäſſern bilden.

Wenn die Luft eine Temperatur unter Null angenommen hat, ſo ſcheidet ſich das Waſſer, was ſie ſonſt ſtets enthält, in Form von Schnee oder Reif ab. Jede Schneeflocke iſt eine Vereinigung einer großen Anzahl von Kryſtallen, die ſich gruppirt haben. Mit

Hülfe einer guten Lupe erkennt man, daß die einfachen Kryſtalle regulär ſechsſeitige Prismen ſind, die, ſehr verlängert, ſich ſternförmig um einen Mittelpunkt gruppiren, ſo daß ſie ſtets Winkel von 60° und von 120° bilden. Die Nummern 2—8 der Fig. 137 ſtellen einige der einfachſten Gruppirungen dar. Der Reif bietet manchmal weniger complicirte Formen dar; man erkennt bisweilen völlig regelmäßig ſechsſeitige Flittern (No. 1). Die Kryſtallform des Eiſes gehört alſo demnach dem rhomboëdriſchen Syſteme an.

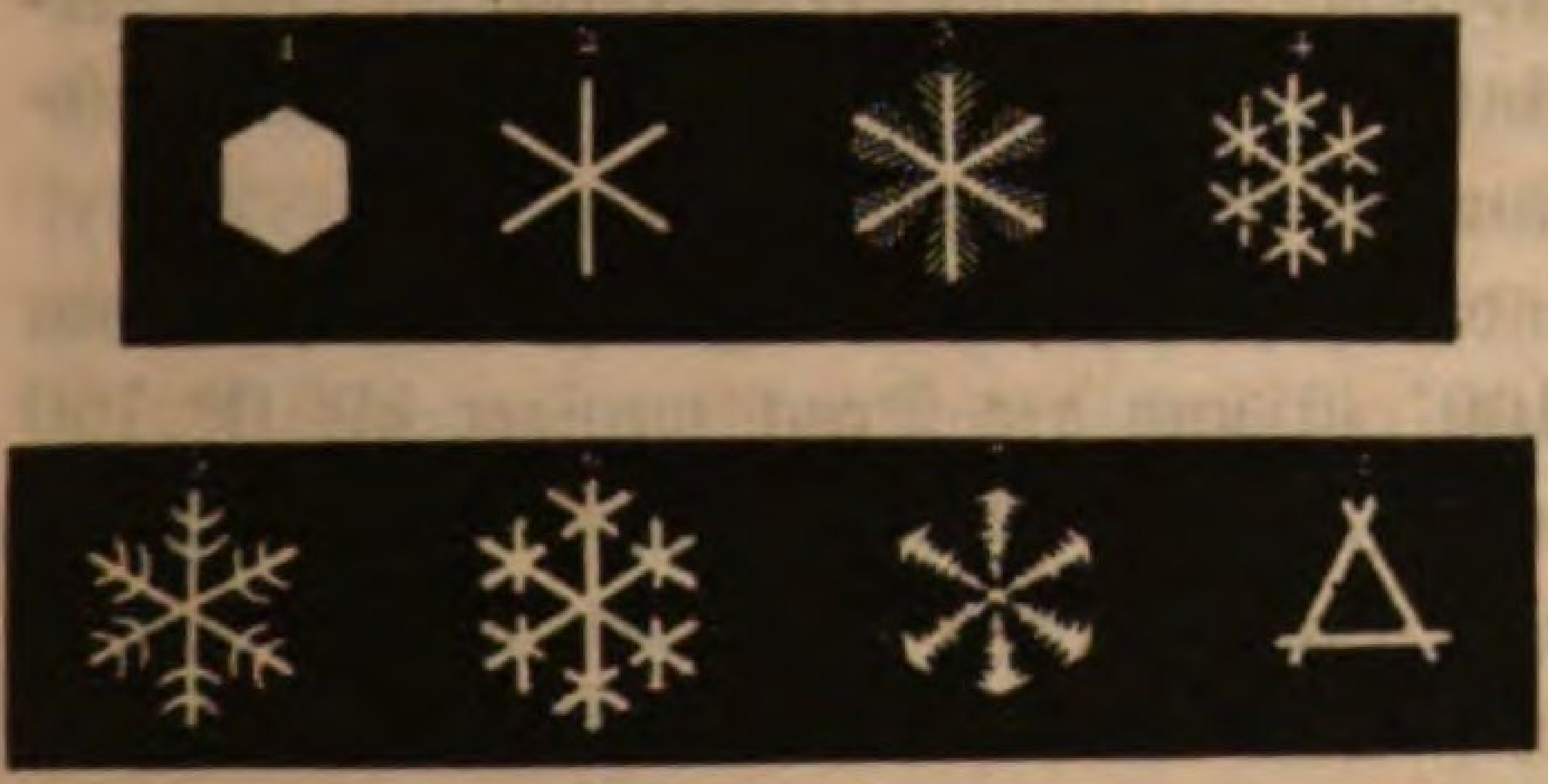


Fig. 137.

Das Waſſer dehnt ſich aus beim Gefrieren, ſo daß alſo die Dichtigkeit des flüſſigen Waſſers bedeutender iſt, als die des feſten Waſſers. Die flüſſigen und feſten Körper nehmen an Volumen zu, ſie dehnen ſich aus, wenn man ihre Temperatur erhöht; das flüſſige Waſſer macht eine Ausnahme von dieſer Regel bei den erſten Graden unſerer Centeſimalſkale: von Null aufwärts bis zu 4° zieht ſich das Waſſer zuſammen, anſtatt daß es ſich nach obiger Regel ausdehnen ſollte; es zeigt, dicht bei 4°, ein Minimum des Volumens und folglich ein *Maximum der Dichtigkeit*. Ueber 4° bis zu den höchſten Temperaturen, bei denen man es beobachtet hat, dehnt es ſich fortwährend mehr und mehr aus. Man hat ſich darüber vereinigt, die Dichtigkeit des Waſſers bei 4° zur Einheit anzunehmen, und durch Vergleichung mit dieſer Einheit die Dichtigkeit anderer flüſſiger und feſter Körper auszudrücken. Für die Dichtigkeit des Eiſes ergiebt ſich die Zahl: 0,94. Die Kraft, mit der das gefrierende Waſſer ſich ausdehnt, iſt unwiderſtehlich, ſie zerſprengt die dickſten Bomben; Geſteine, von ſehr großer Feſtigkeit, werden, wenn ſie porös ſind und wenn das in ihren Poren enthaltene Waſſer gefriert, im Winter oft zerſprengt.

§ 78. Das Waſſer geht leicht in den gasförmigen Zuſtand

über; die Temperatur, wobei dieſer Zuſtandswechſel ſtattfindet, hängt vom Luftdrucke ab. Man hat zum zweiten feſten Punkte des Thermometers, welcher mit 100 auf der hunderttheiligen Skale bezeichnet iſt, die Temperatur erwählt, bei der das Waſſer unter dem Drucke einer Queckſilberſäule von 760 Millimeter Höhe ſiedet. Mit dem Drucke nimmt auch die Temperatur ab, bei welcher dies Sieden ſtattfindet; ſo z. B. ſiedet das Waſſer im luftleeren Raume der Luftpumpe unter einer Eisdecke.

Das Waſſer befindet ſich im luftförmigen Zuſtande, wenn die Temperatur über 100° iſt und der Druck weniger als $0^m,760$ (= 760 Millimeter) beträgt. Wir werden in der Folge ſehen, wie man durch den Verſuch das Gewicht eines gewiſſen Volumens dieſes Dampfes beſtimmen und ihn mit dem Gewichte eines gleichen Volumens atmoſphäriſcher Luft vergleichen kann, wenn man beide bei derſelben Temperatur und unter dem gleichen Drucke betrachtet. Wir werden dies Verhältniß die Dichtigkeit des Waſſerdampfs nennen. Wenn wir ihren Zahlenwerth für Temperaturen über 100° und für die allmählig ſteigenden beſtimmen, ſo finden wir, daß von etwa 130° an, dies Verhältniß deutlich conſtant bleibt für alle höheren Temperaturen, und ausgedrückt wird durch den Bruch: 0,622. Dieſen Werth wollen wir für die Dichtigkeit des Waſſerdampfes annehmen. Auf dieſelbe Weiſe werden wir in der Folge die Dichtigkeiten anderer Gaſe beſtimmen.

Das Waſſer giebt an die Luft ſehr wahrnehmbare Dämpfe ab. Die Bildung derſelben findet um ſo reichlicher ſtatt, je weniger Waſſer die Luft bereits in Auflöſung erhält, je weniger ſie geſättigt iſt mit Waſſerdampf, und je mehr ihre Temperatur erhöht wird. Man ſagt dann das Waſſer verdunſtet an der Luft.

Die Luft enthält immer kleine Mengen von Waſſergas, bei Regenwetter und im Winter befindet ſich die Luft faſt auf ihrem Sättigungspunkte; dagegen iſt ſie an heißen Sommertagen oft weit davon entfernt. Gewiſſe Subſtanzen beſitzen die Eigenſchaft, der Luft das Waſſer, was ſie enthält, zu entziehen, ſelbſt wenn die Luft ſich nicht auf ihrem Sättigungspunkte befindet. Wenn dies feſte Subſtanzen thun, die ſich dann in dem aus der

Luft angezogenen Waſſer auflöſen, ſo nennt man jene Subſtanzen: zerfließende Subſtanzen, ſolche ſind Chlorcalcium, Chlorkalium u. ſ. w. Andere Subſtanzen, welche Waſſer enthalten, verlieren dies dagegen leicht an die umgebende Luft, wenn dieſe nicht geſättigt iſt, und zerfallen zu Staub, man nennt dieſe: verwitternde Subſtanzen; dahin gehört das ſchwefelſaure Natron. Natürlich kann in einer mit Feuchtigkeit geſättigten Luft kein Körper zerfallen; und alle auflöslichen Körper zeigen ſich in einer geſättigten Luft als zerfließliche.

Es kommt indeſſen auch ein Verwittern in Folge der Anziehung von Feuchtigkeit der Luft bei einigen Körpern vor; nämlich dann, wenn kryſtalliſirte und geſchmolzene Körper ſich mit Waſſer zu verbinden ſtreben, um damit nicht zerfließende Verbindungen zu bilden. So zieht, z. B. das geſchmolzene ſchwefelſaure Natron an der Luft Waſſer an, und zerfällt dabei zu einem feinen Pulver.

§ 79. Das Waſſer der Flüſſe und Quellen, wie klar es auch ſein mag, iſt nie chemiſch reines Waſſer; man überzeugt ſich leicht davon, wenn man in einer Schaale eine kleine Menge von jenem Waſſer verdunſtet, wo ſich dann ſtets ein wahrnehmbarer Rückſtand zeigen wird. Das Regenwaſſer iſt faſt reines Waſſer; da es jedoch meiſtens von den Dächern aufgeſammelt wird, ſo löſt es ſtets eine geringe Menge fremder Subſtanzen auf. Man reinigt das Waſſer dadurch, daß man es der Deſtillation unterwirft. Da man in den Laboratorien das deſtillirte Waſſer oft in großen Mengen anwendet, ſo ſtellt man dieſe Deſtillation im Großen an, in einem Deſtillirapparat (Fig. 138); er beſteht aus einem kupfernen Keſſel A, der die Blaſe heißt, und in die Oeffnung eines aus Backſteinen gemauerten Ofens paßt. Auf die nach oben ſich verengernde Oeffnung dieſer Blaſe paßt, gut ſchließend, eine zinnerne Kuppel, der Helm, B, welcher in ein gekrümmtes Rohr b c d ausläuft, und dadurch in den Kühlapparat mündet; dieſer letztere beſteht aus einem ſchlangenförmig gewundenen zinnernen Rohr, welches an ſeinem oberen Ende eine kugelförmige Erweiterung zeigt, und an ſeinem unteren Ende, etwas abwärts geneigt, gerade ausläuft. Das Schlangenrohr befindet ſich in einem großen cylindriſchen Faſſe p q r s aus Metall, welches man voll Waſſer

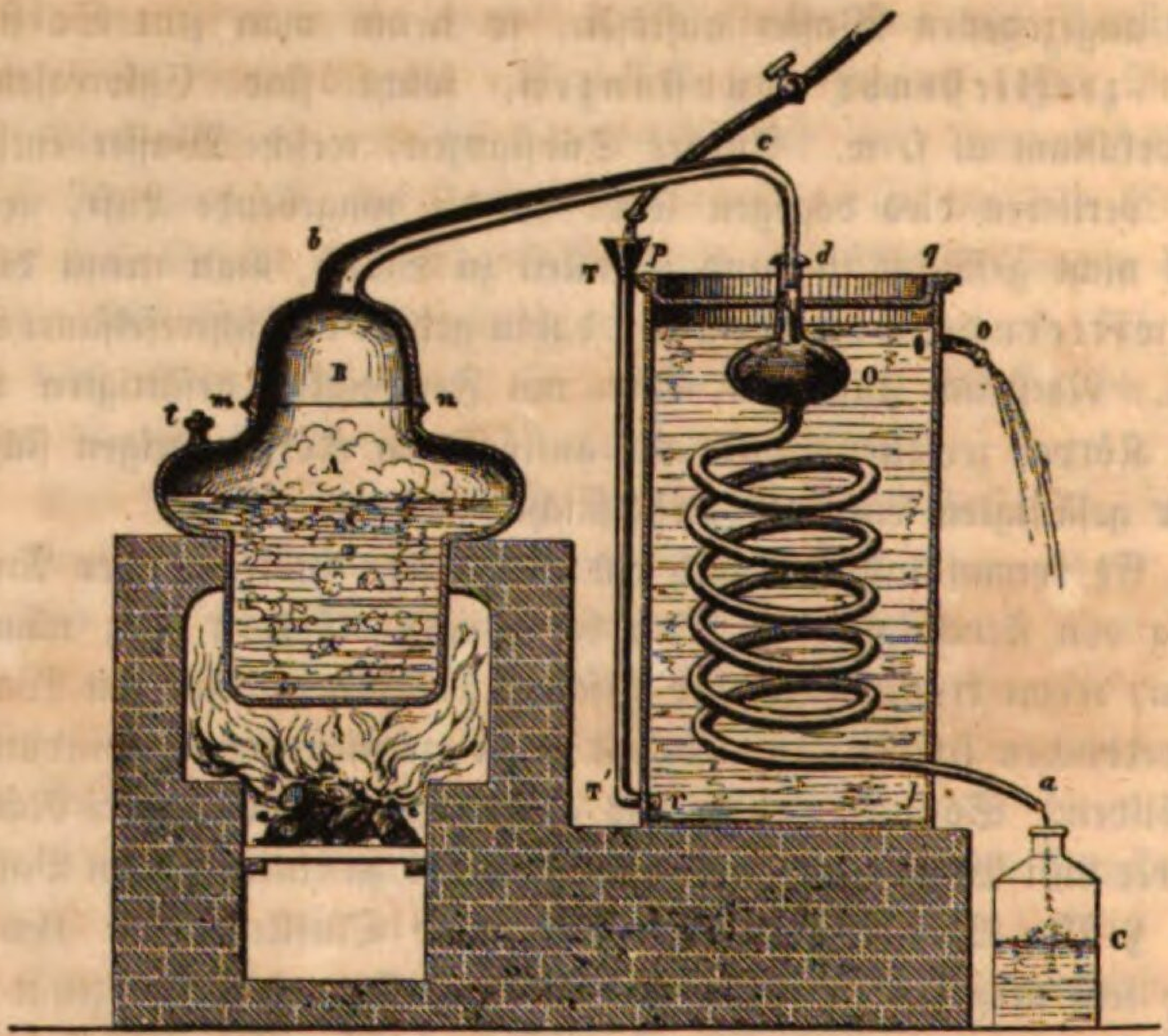


Fig. 138.

erhält. Man füllt durch die Oeffnung t das Waſſer, was man deſtilliren will, in die Blaſe. Das Waſſer im Kühlfaſſe erwärmt ſich natürlich durch die im Schlangenrohr ſich verdichtenden Dämpfe, weshalb man es von Zeit zu Zeit erneuern muß. Am beſten geſchieht dies, wenn man über dem Kühlapparate einen Behälter mit kaltem Waſſer hat, aus dem man dieſes langſam durch das Rohr T T′ in den unteren Theil des Kühlfaſſes einfließen läßt, während das erwärmte Waſſer, was ſich ſo ſtets im oberen Theile des Kühlfaſſes befindet, durch das oben angebrachte Abflußrohr O abfließt. Man kann den Zufluß des kalten Waſſers ſo regeln, daß das warme Waſſer bei ſeinem Abfluß aus O nahezu eine Temperatur von 100° hat, und ſich alſo ſehr vortheilhaft, zur Erſparung von Brennmaterial, zum Nachfüllen der Blaſe eignet.

Oft hat man in den Laboratorien ſehr flüchtige Flüſſigkeiten zu deſtilliren, deren Dampf ſehr ſorgfältig abgekühlt werden muß, wenn man keinen Verluſt erleiden will. Man wendet hiezu einen der in Fig. 139 und 140 gezeichneten Apparate an.

In Figur 139 enthält der Kolben A die zu deſtillirende Flüſſigkeit. Das Glasrohr abc dient hier als Kühlrohr; es iſt näm-

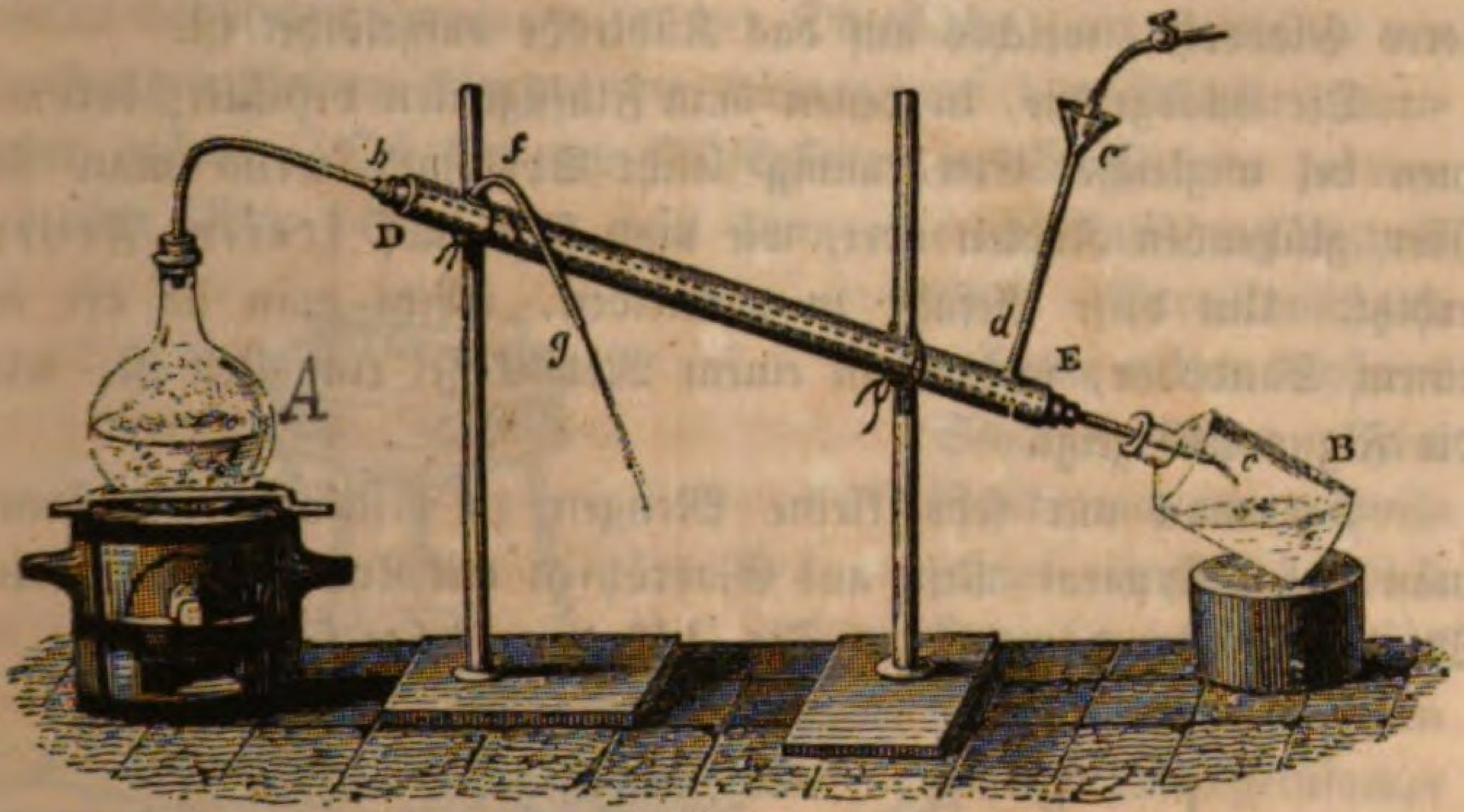


Fig. 139.

lich umgeben von dem weiteren Rohr DE aus Weißblech, oder beſſer aus mäßig ſtarkem Zinkblech, in dem es mittelſt der beiden Korke D und E luftdicht befeſtigt iſt; das frei hervorragende Ende des Glasrohrs mündet in eine, zur Aufnahme des Deſtillates vorgelegten, Flaſche. Das weite Zinkrohr trägt in d einen Trichter mit langem Rohr zum Eingießen des kalten Waſſers, und in f ein gebogenes Rohr, durch welches das warme Waſſer abfließt.

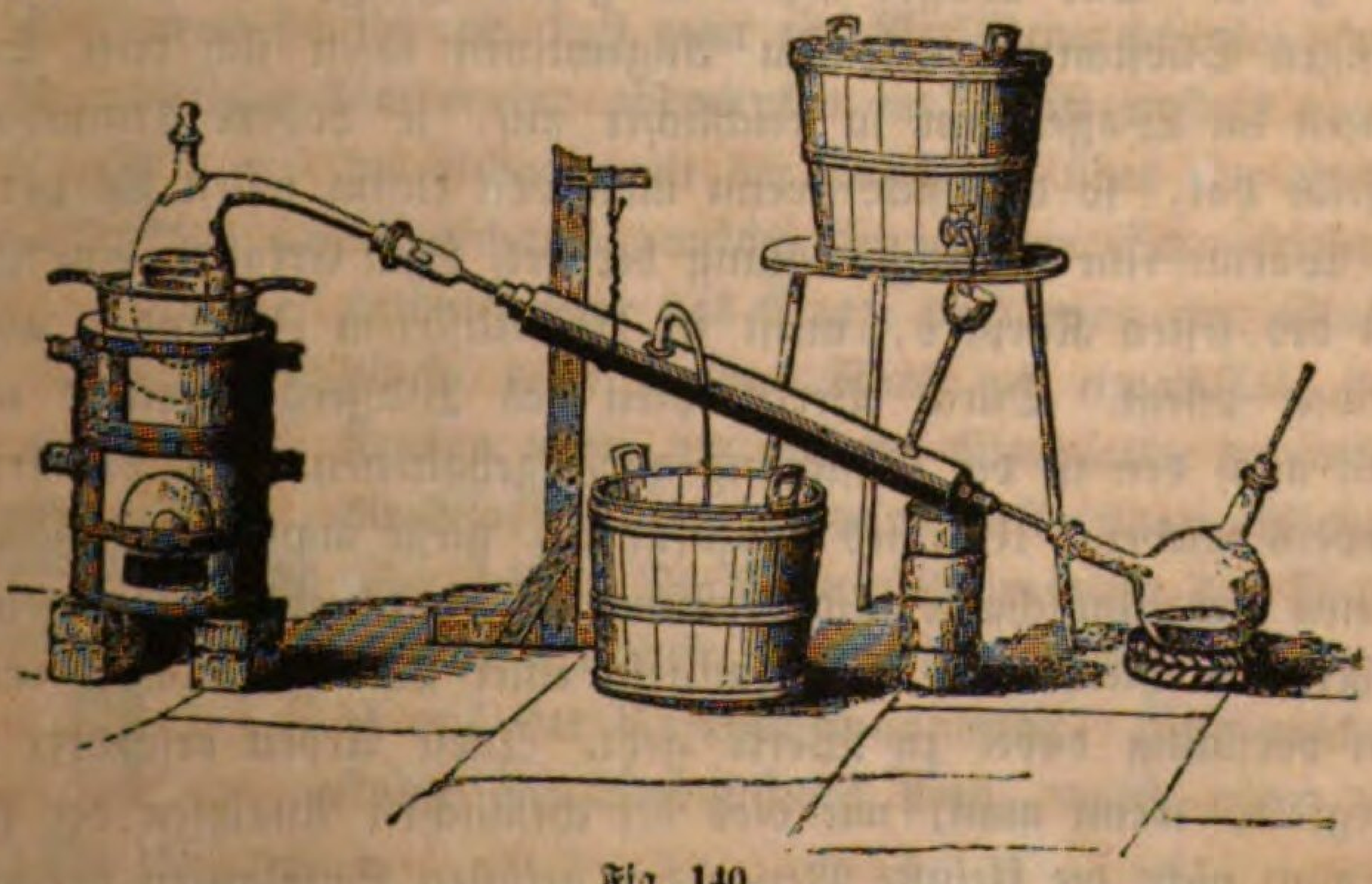


Fig. 140.

In Fig. 140 befindet ſich die zu deſtillirende Flüſſigkeit in einer Retorte; das Ende des Halſes derſelben mündet in ein weiteres Glasrohr, welches auf das Kühlrohr aufgelöthet iſt.

Die Glasgefäße, in denen man Flüſſigkeiten deſtillirt, bekommen bei ungleicher Erwärmung leicht Sprünge, wenn man ſie über glühenden Kohlen oder, wie man ſagt, auf freiem Feuer erhitzt. Um dieſe Gefahr zu vermeiden, erhitzt man ſie oft in einem Sandbade, welches in einem Metallkeſſel enthalten iſt, wie die Figur 140 zeigt.

Hat man nur ſehr kleine Mengen zu deſtilliren, ſo kann man dieſen Apparat allein aus Glasröhren mit Korken conſtruiren. Man giebt ihm dann die in Fig. 141 dargeſtellte Einrichtung.

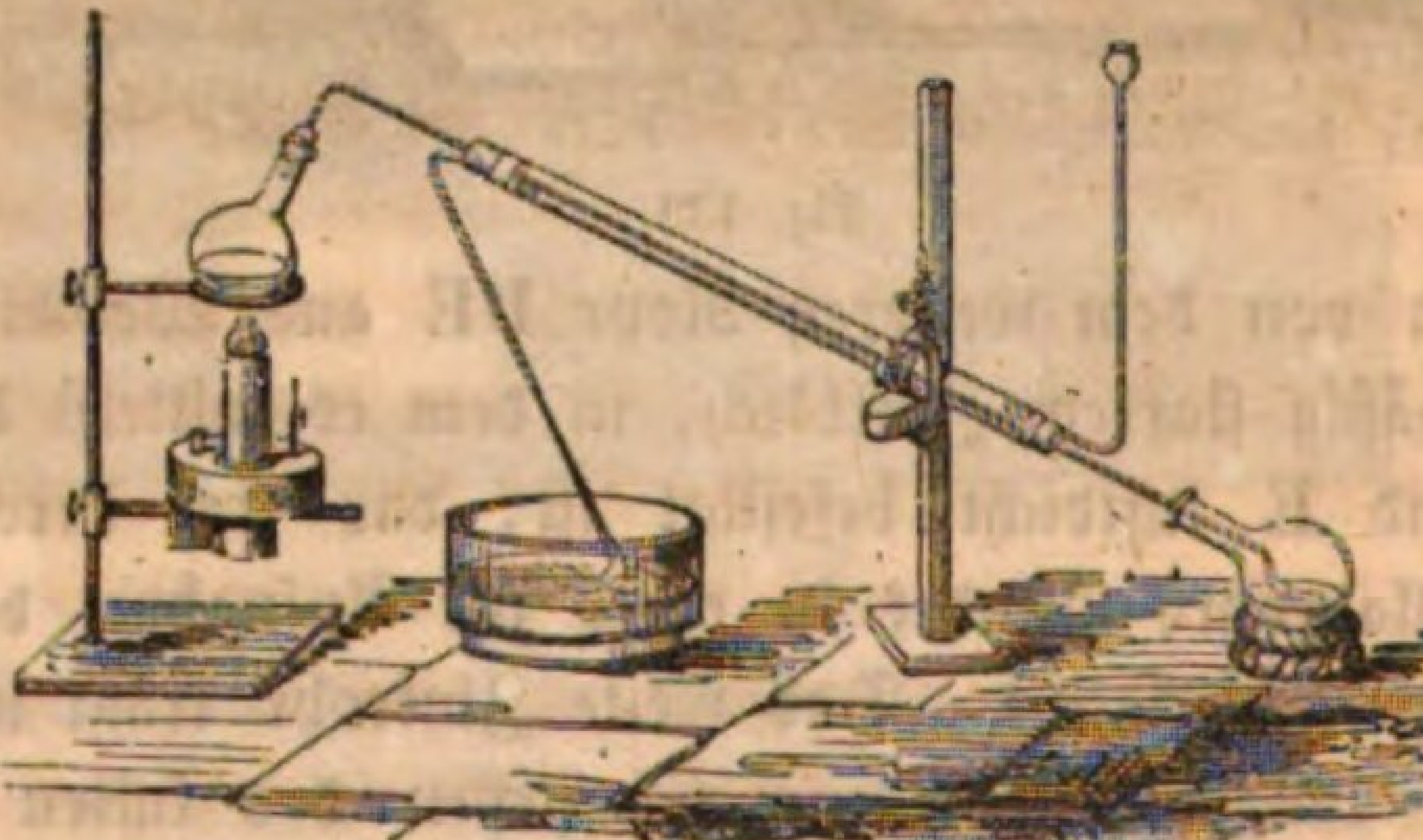


Fig. 141.

§ 80. Das Waſſer löſt eine große Menge von feſten und flüſſigen Subſtanzen auf; im Allgemeinen löſen ſich dieſe Subſtanzen im Waſſer um ſo reichlicher auf, je höhere Temperatur daſſelbe hat; ſo daß ſich, wenn man von einem feſten Körper in der Wärme eine geſättigte Löſung bereitet, beim Erkalten eine Portion des feſten Körpers, meiſt in kryſtalliſirtem Zuſtande, abzuſcheiden pflegt. Durch Verdampfen des Waſſers gewinnt man dann auch den in der Auflöſung zurückgehaltenen Theil des feſten Körpers wieder. Um dies auszuführen, gießt man die Auflöſung in eine Porcellanſchaale und erwärmt dieſe durch einige untergelegte glühende Kohlen, oder beſſer mittelſt einer Weingeiſtlampe, wenn man vorſichtig dabei zu Werke geht. Dieſe Arbeit erfordert viel Sorgfalt, wenn man, wie dies bei chemiſchen Analyſen der Fall iſt, auch nicht die kleinſte Menge der gelöſten Subſtanzen verlieren

will. Man darf die Flüſſigkeit in ſolchen Fällen nicht bis zum Sieden erhitzen, weil die am Boden der Schaale ſich bildenden Blaſen bei ihrem Zerplatzen an der Oberfläche ganz unfehlbar ein Fortſpritzen kleiner Mengen der Löſung aus der Schaale verurſachen würden. Oft hat man Flüſſigkeiten im Waſſerbade zu verdampfen (Fig. 142); man ſtellt dann eine die Auflöſung enthaltende Porcellanſchaale auf eine andere kupferne Schaale, deren oberer Rand nach innen horizontal vorſteht; dieſe Schaale wird mit Waſſer faſt gefüllt und dann mit einer Weingeiſtlampe erhitzt. Will man aber die Porcellanſchaale nicht im Waſſerbade, ſondern

Fig. 142.

im Luftbade erhitzen, ſo gießt man kein Waſſer in die kupferne Schaale und erhitzt ſie, leer, mit der Lampe; die Verdunſtung geht in einem ſolchen Luftbade ſehr regelmäßig von Statten. In Laboratorien, wo man aus vielen Schaalen zugleich abdampfen muß, ſtellt man alle Schaalen auf ein gemeinſchaftliches großes Sandbad, welches durch Holzfeuerung geheizt wird.

Es kommt häufig vor, daß man eine Auflöſung ſehr langſam und bei niedriger Temperatur abdampfen muß. Man ſtellt dann die Schaale mit der Auflöſung über eine flache Glasſchaale, welche concentrirte Schwefelſäure enthält; über das Ganze deckt man eine Glasglocke, deren unterer Rand mit etwas Talg beſtrichen wird, um auf der Glasplatte, die unter die Glasſchaale gelegt wird, luftdicht zu ſchließen (Fig. 143). Die Schwefelſäure zieht das Waſſer aus der Luft in dem Maaße an, wie dieſe es aus der Auflöſung annimmt. Viel raſcher findet die Verdunſtung ſtatt, wenn man die

Fig. 143.

Schaalen unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, den man luftleer macht.

§ 81. Das Waſſer löſt auch Gaſe auf. Die Auflöslichkeit eines Gaſes im Waſſer iſt um ſo größer, je niedriger die Temperatur und je ſtärker der Druck iſt, den die nicht gelöſte Gasmenge auf die Auflöſung ausübt.

Ein gewiſſes Volumen Waſſer löſt, in Berührung mit der begrenzten Atmosphäre eines Gaſes, von dieſem eine beſtimmte Menge auf. Denken wir uns die gelöſte Gasmenge nähme ein eben ſo großes Volumen ein, als das Waſſer, ſo wird die Dichtigkeit dieſes Gasvolumens beſtimmt durch einen gewiſſen Bruchtheil des Druckes, welchen das nicht gelöſte Gas auf das Waſſer ausübt. Es iſt dieſer Bruch, $1/m$, bei dem verſchiedenſten Drucke der nicht gelöſten Gasmenge auf die auflöſende Flüſſigkeit beſtändig derſelbe; für jedes Gas und jede Flüſſigkeit wird er durch den Verſuch beſtimmt. Wir wollen annehmen, er ſei für Stickſtoffgas $1/n$ und für Sauerſtoffgas $1/n'$. Befindet ſich nun ein Liter Waſſer in einer Atmoſphäre von Sauerſtoffgas, ſo löſt es von dieſem Gaſe eine ſolche Menge auf, daß dieſe, bei einem Volumen von einem Liter, eine Dichtigkeit haben wird, die ihm unter dem Drucke $1/n \cdot h$ zukommen würde, wenn wir mit h den Druck des nicht gelöſten Sauerſtoffgaſes auf das Waſſer bezeichnen. Finden wir bei einem anderen Verſuche, daß der Druck des nicht gelöſten Sauerſtoffgaſes fünfmal kleiner als vorher, alſo $h/5$, iſt, ſo wird das Liter des aufgelöſten Sauerſtoffgaſes eine Dichtigkeit haben, die ihm unter dem Drucke $1/n' \,.\, h/5$ zukommt. Sein abſolutes Gewicht wird alſo im zweiten Falle fünfmal kleiner ſein, als im erſten Falle.

Waſſer, in Berührung mit einer aus zwei oder mehreren Gaſen gemengten Atmoſphäre, löſt von jedem einzelnen derſelben genau dieſelbe Menge, die es in einer einfachen Atmoſphäre dieſes Gaſes löſen würde, wenn dieſe einen Druck ausübte, der gleich dem Theile des totalen Druckes iſt, welcher dem betreffenden Gaſe im Gasgemenge angehört.

Ein ſolcher Fall bietet ſich dar bei Berührung des Waſſers mit der Luft, wo es vom Stickſtoffgaſe eine Menge auflöſt, die

genau derjenigen gleich iſt, welche es in einer einfachen Atmoſphäre dieſes Gaſes löſen würde, wenn dieſe einen Druck ausübte, der $^4/_5$ von dem der Atmoſphäre betrüge; die Menge des Sauerſtoffgaſes, welche das Waſſer aus der Luft auflöſt, iſt derjenigen gleich, die es in einer Atmoſphäre von reinem Sauerſtoffgas auflöſen würde, wenn dieſe einen fünfmal ſchwächeren Druck, als die Atmoſphäre, ausübte. Folglich löſt ein Liter Waſſer, in Berührung mit der Luft, ein Liter Sauerſtoffgas von einer Dichtigkeit, die ihm unter dem Drucke $^1/_{n'} \cdot {}^1/_5 h$ zukommen würde, und ein Liter Stickſtoffgas von einer Dichtigkeit, die ihm unter dem Drucke $^1/_n \cdot {}^4/_5 h$ zukommen würde. Will man dieſe Volumina der Gaſe auf ſolche reduciren, wie ſie unter normalem Drucke ſein würden, ſo muß man ſich erinnern, daß ſich das Volumen eines Gaſes umgekehrt verhält, wie der auf ihm laſtende Druck. Setzen wir den normalen Geſammtdruck der Atmoſphäre $= 1$, ſo iſt für das Stickſtoffgas der Druck des nicht Gelöſten auf das Waſſer, oder $h, = {}^4/_5$; für das Sauerſtoffgas hat aber h den Werth von $^1/_5$. Wollen wir alſo das Liter des aufgelöſten Stickſtoffgaſes, l, von der Dichtigkeit unter einem Drucke $^1/_n \cdot {}^4/_5 h$ oder (da $h = {}^4/_5$) $^1/_n \cdot {}^4/_5 \cdot {}^4/_5$, auf Liter, l', von der Dichtigkeit unter dem Drucke $^4/_5$, welchen das Stickſtoffgas der Atmoſphäre wirklich ausübt, reduciren, ſo verhält ſich $l : l'$ umgekehrt wie $^1/_n \cdot {}^4/_5 \cdot {}^4/_5 : {}^4/_5$; alſo $l : l' = {}^1/_n \cdot {}^4/_5 : 1$ oder $l = l' \cdot {}^1/_n \cdot {}^4/_5$. Das anfänglich gelöſt gedachte Liter Stickſtoffgas reducirt ſich alſo auf den Bruchtheil $^1/_n \cdot {}^4/_5$ eines Liters.

Verſuche über die Auflöslichkeit des Stickſtoff- und des Sauerſtoffgaſes in Waſſer haben ergeben, daß $^1/_n = 0{,}025$ und $^1/_{n'} = 0{,}046$ iſt. Folglich löſt ein Liter Waſſer aus der Luft, auf normalen Druck bezogen, von:

Stickſtoffgas: $^1/_n \cdot {}^4/_5$ oder $0{,}025 \cdot {}^4/_5 = 0{,}0200$ Liter;
Sauerſtoffgas: $^1/_{n'} \cdot {}^1/_5$ oder $0{,}046 \cdot {}^1/_5 = 0{,}0092$ Liter.

Die Geſammtmenge der aufgelöſten Gaſe iſt $= 0{,}0292$ Liter.

Das Totalvolumen des gelöſten Gaſes läßt ſich durch den folgenden Verſuch leicht beſtimmen. Man füllt einen Glaskolben (Fig. 144) vollſtändig mit Waſſer, ebenfalls das Ableitungsrohr,

was durch Saugen leicht auszuführen iſt, und drückt den Kork, in dem das gefüllte Ableitungsrohr befeſtigt iſt, in den Hals des Kolbens feſt ein; das dadurch verdrängte Waſſer tritt durch das Ableitungsrohr aus. Man erhält ſo einen mit Waſſer völlig gefüllten

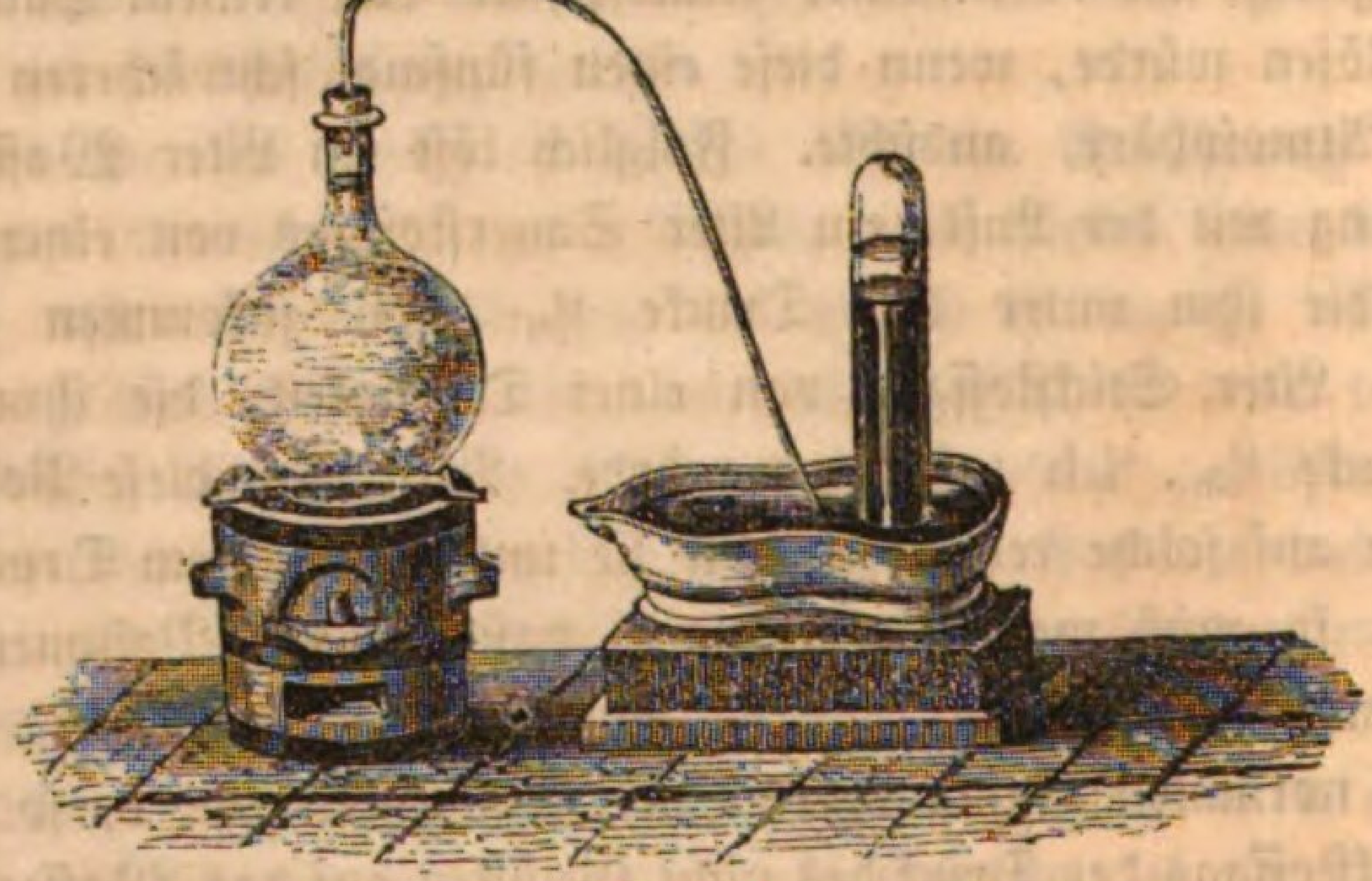


Fig. 144.

Apparat. Das aufwärts gebogene Ende des Rohrs bringt man nun unter einen mit Queckſilber gefüllten Cylinder, der auf der Queckſilberwanne ſteht.*) Der Ballon wird nun erwärmt; ſobald ſich die Temperatur des Waſſers 40—50° nähert, ſieht man eine Menge kleiner Bläschen an den Wänden des Gefäßes ſich entwickeln. Man bringt allmählig das Waſſer bis zum Sieden, und erhält es einige Minuten darin; der Waſſerdampf treibt dann die entwickelte Luft vollſtändig in den mit Queckſilber gefüllten Cylinder. Man mißt das Volumen der aufgeſammelten Luft, und vergleicht dies Volumen mit dem des Waſſers, aus dem es herſtammt.

§ 82. Das Waſſer geht mit ſehr vielen Subſtanzen Verbindungen ein. Gegen ſtarke Säuren verhält es ſich wie eine ſchwache Baſis; und umgekehrt tritt es als eine ſchwache Säure mit kräftigen Baſen in Verbindung.

---

*) Die in Fig. 144 dargeſtellte Queckſilberwanne beſteht aus einer kleinen Porcellanwanne, die eine ausgeſchnittene Bank trägt, worauf man den Cylinder ſtellt.

Das Waſſer tritt mit vielen Salzen in Verbindung, wenn man dieſe aus ihren wäſſrigen Löſungen kryſtalliſiren läßt; manchmal verbindet ſich ein Salz mit ſehr verſchiedenen Mengen von Waſſer, je nach der Temperatur, bei der die Kryſtalliſation ſtattfindet.

§. 83. **Analyſe des Waſſers.** — Es handelt ſich hier darum, die Verhältniſſe zu beſtimmen, in denen ſich Sauerſtoff und Waſſerſtoff verbunden haben, um Waſſer zu bilden. Man bringt zu dieſem Zwecke in den nämlichen Cylinder über Queckſilber genau bekannte Volumen von Sauerſtoff und von Waſſerſtoff, und entzündet das Gemenge; die beiden Gaſe verbinden ſich nach den erforderlichen Verhältniſſen und bilden Waſſer, welches ſich an den Wänden des Cylinders verdichtet. Dasjenige der beiden Gaſe, welches im Gemenge überflüſſig vorhanden war, verſchwindet nicht vollſtändig; die zurückbleibende Menge kann gemeſſen werden, und man ſieht folglich, welche Volumina von beiden Gaſen ſich mit einander verbunden haben.

Für die Ausführung dieſes Verſuchs verſchafft man ſich Cylinder, auf welchen außen eine Theilung ihres Rauminhaltes in gleiche Theile angebracht iſt, um darin die Gaſe zu meſſen. Man findet freilich ſolche graduirte Cylinder im Handel; es iſt jedoch beſſer, ſie ſelbſt zu theilen, wenn man bezüglich ihrer Genauigkeit ſicher ſein will. Man erreicht dies folgendermaaßen: Man wählt einen ſehr reinen Glascylinder aus von 1—2 Centimeter innerem Durchmeſſer, von 2—3 Decimeter Länge, und ſtellt ihn vollkommen ſenkrecht, mit der Oeffnung nach oben. Man verfertigt ſich nun ein kleines Maaßgefäß A (Fig. 145) aus einem Stück Glasrohr, welches am unteren Ende geſchloſſen und deſſen oberer Rand auf einem Sandſteine ſehr eben geſchliffen iſt, ſo daß ſich die Oeffnung dieſes Maaßgefäßes mit einem mattgeſchliffenen Glasplättchen, B, ganz genau verſchließen läßt. Man füllt das kleine Maaßgefäß bis zum Ueberfließen mit Queckſilber, und entfernt das überſtehende Queckſilber durch Auflegen des Glasplättchens, des Deckels, auf die Oeffnung. Man leert dieſes Maaß Queckſilber aus in den zu theilenden Cylinder, und entfernt nun mittelſt eines Glasſtabes, den man auf den Wän=

Fig. 145.

den des Cylinders herumbewegt, die Luftbläschen, die ſich zwiſchen dem Queckſilber und der Cylinderwand feſtgeſetzt haben. Iſt dies geſchehen, ſo macht man mit einem Pinſel einen ſehr feinen rothen Strich zur Bezeichnung des oberen Randes der Queckſilberſäule. Man füllt dann das zweite Maaß Queckſilber ein, bezeichnet durch den zweiten Strich den jetzigen Stand des Queckſilbers, und ſo fort.

Es iſt klar, daß die Räume zwiſchen je zwei auf einander folgenden Strichen, die nun ſo auf dem Cylinder bezeichnet ſind, wirklich alle gleichem Rauminhalte entſprechen müſſen; und wenn dann der Cylinder nicht gar zu unregelmäßig iſt, ſo darf man annehmen, daß die Theile des Cylinders, die zwiſchen je zwei benachbarten Theilſtrichen liegen, innerhalb dieſer Grenze überall denſelben Durchmeſſer beibehalten, alſo wirklich cylindriſch ſind. Je nachdem man das Maaßgefäß größer oder kleiner wählt, laſſen ſich übrigens auch dieſe Intervalle beliebig klein einrichten.

Nach dieſem vorläufigen Ausmeſſen des Cylinders leert man ihn, und überzieht ihn mit einer dünnen Schicht des gewöhnlichen flüſſigen Firniß der Kupferſtecher, den man mit einem Pinſel aufträgt. Er trocknet ſehr raſch und bleibt durchſichtig genug, um noch deutlich die rothen Theilſtriche auf dem Cylinder erkennen zu laſſen. Man bringt den Cylinder nun auf eine Theilmaſchine, und zieht mittelſt eines Stahlſtichels in den Firnißgrund die Theilſtriche für die Abtheilungen in ſolcher Weite, daß der Raum zwiſchen je zwei benachbarten rothen Strichen in eine gleiche Anzahl von Abtheilungen eingetheilt wird. Um das Ableſen zu erleichtern, macht man jedesmal den fünften Theilſtrich länger, als die übrigen, und ſchreibt von zehn zu zehn Theilſtrichen die betreffende Zahl mittelſt einer Nadel, die man in ein Glasrohr gekittet hat, oder mit einer Metallfeder, daneben. Endlich überſtreicht man die Theilungen mit einem Pinſel, den man in eine Auflöſung von Fluorwaſſerſtoffſäure getaucht hat. Dieſe Säure beſitzt die Eigenſchaft, das Glas anzugreifen und auch aufzulöſen, während ſie jenen Firniß nicht auflöſt; ſie greift folglich die Oberfläche des Cylinders überall an, wo durch Striche der Firniß entfernt iſt, und zeichnet ſo die Eintheilung vertieft auf das Glas.

Will man gekaufte graduirte Cylinder zu genauen Verſuchen anwenden, ſo muß man ihre Graduirung controlliren. Dieſe Controlle läßt ſich mit Hülfe ähnlicher kleiner Maaßgefäße, wie wir ſie ſo eben anwandten, um unſere Cylinder zu *calibriren*, leicht ausführen, oder auch durch Eingießen von gewogenen Queckſilbermengen in den zu prüfenden Cylinder. Iſt die Graduirung richtig, ſo müſſen die vom Queckſilber eingenommenen Räume den Gewichtsmengen deſſelben proportional ſein.

Fig 146.

Man bringt nun in den graduirten Cylinder ein gewiſſes Volum Waſſerſtoffgas, und mißt daſſelbe genau, wobei man ſorgfältig darauf achtet, daß der Cylinder ſo weit in die Wanne eingeſenkt iſt, daß das Queckſilber im Cylinder und in der Wanne genau gleich hoch ſteht. Noch bequemer ſtellt man dieſe Meſſung, wie dies Fig. 146 zeigt, in einem Probirglaſe an, deſſen durchſichtige Wände größere Genauigkeit, ſowohl im Gleichſtellen des innern und äußern Niveau vom Queckſilber, als auch im Ableſen der Theilung, geſtatten. In daſſelbe Probirglas bringt man darauf noch eine gewiſſe Menge Sauerſtoffgas; die Zunahme des Gasvolums giebt ſein Maaß an. Man bringt das Gemenge nun in einen Apparat, den man „*Eudiometer*“ nennt, welcher ſo eingerichtet iſt, daß man durch ſeinen inneren Raum einen elektriſchen Funken durchſchlagen laſſen kann. Das Eudiometer (Fig. 147) beſteht aus einem Cylinder von ſehr dickem Glaſe, der an ſeinem oberen Theile eine eiſerne Faſſung a hat, welche die Glaswand des Cylinders durchſetzt und luftdicht in deren Oeffnungen eingekittet iſt. In die Seitenwand des Cylinders, bei b, iſt ein zweites Loch gebohrt, in welches man einen dicken Eiſendraht einkittet, deſſen inneres abgerundetes Ende bis auf einen kleinen

Fig. 147.

Abſtand an die obere Faſſung reicht. Das äußere Stück dieſes Drahtes endigt in einen Haken. Das mit Queckſilber völlig gefüllte Eudiometer wird in die Queckſilberwanne umgekehrt, und man läßt nun das Gasgemenge in daſſelbe eintreten. Nachdem man die Oberfläche des Cylinders mehrmals mit einem warmen Tuche abgerieben hat, nähert man den geladenen Deckel eines Elektrophors der Metallfaſſung a, und berührt gleichzeitig mit der anderen Hand den Metalldraht b; der elektriſche Funke ſpringt dann zwiſchen c und d durch das exploſive Gasgemenge über, und verurſacht deſſen Entzündung. Man kann den eiſernen Haken b auch mit dem Boden in leitende Verbindung ſetzen, indem man an den Haken b eine eiſerne Kette anhängt, die man mit ihrem anderen Ende auf das Queckſilber der Wanne herabfallen läßt.

Im Augenblicke der Verbrennung findet eine ſehr ſtarke Wärmeentwickelung ſtatt, in Folge deren ſich das Gasgemenge beträchtlich ausdehnt. Das Gas darf deshalb nur die Hälfte des Eudiometers füllen, weil ſonſt unfehlbar ein Theil deſſelben durch jene Ausdehnung aus dem Cylinder hinausgeſchleudert werden würde. Leichter noch vermeidet man ſolchen Verluſt, wenn man die Oeffnung des Eudiometers mittelſt eines Ventil-Stöpſels A verſchließt. Im Moment der Exploſion findet eine Erhöhung der Spannkraft im Apparate ſtatt, und das Scheibchen i wird auf die innere Oberfläche des Stöpſels feſt aufgepreßt, ſo daß nichts entweichen kann. Sobald die Wärme ſich verloren hat, was äußerſt ſchnell geſchieht, verdichtet ſich das gebildete Waſſer in Tröpſchen an den Wänden des Eudiometers, und nimmt dann einen 200 mal kleineren Raum ein, als die Gaſe, aus denen es entſtanden iſt. Die Spannung im Apparate wird alſo ſchwächer, das Ventil i hebt ſich, und es tritt aus der Wanne Queckſilber in das Eudiometer ein.

Wenn hierbei das Gasgemenge völlig verſchwunden iſt, ſo befanden ſich die hineingebrachten Gaſe genau in dem geeigneten Verhältniſſe, um Waſſer zu bilden; dies findet ſtatt, wenn man auf 1 Maaß Sauerſtoffgas genau zwei Maaß Waſſerſtoffgas angewandt hat. Meiſtens wird man aber von einem der beiden Gaſe einen Ueberſchuß angewandt haben, der nun im Eudiometer

unverbunden übrig bleibt; man bringt dieſen Rückſtand wieder in den anfangs zur Meſſung angewandten Cylinder, um ſein Volumen genau zu meſſen; iſt dies geſchehen, ſo entſcheidet man durch irgend einen einfachen Verſuch, ob der Rückſtand Sauerſtoffgas oder Waſſerſtoffgas iſt; läßt er ſich durch ein brennendes Schwefelholz entzünden, ſo iſt es Waſſerſtoffgas.

Nehmen wir an, man hätte in den Eudiometer gebracht:

100 Maaß Waſſerſtoffgas,
75 Maaß Sauerſtoffgas,

ſo wird man nach der Verbrennung einen Rückſtand von 25 Maaß Sauerſtoffgas finden. Es haben ſich alſo 100 Maaß Waſſerſtoffgas mit 50 Maaß Sauerſtoffgas verbunden, oder 2 Volume Waſſerſtoffgas mit 1 Volum Sauerſtoffgas.

Derſelbe Verſuch läßt ſich auch über der Waſſerwanne anſtellen; aber man kann dann natürlich nicht die Natur des Produktes von der Verbrennung kennen lernen. Wenn das Eudiometer über der Waſſerwanne dienen ſoll, ſo müſſen ſeine Metallfaſſungen aus Meſſing beſtehen. Man wendet bei Vorträgen über Chemie ein für die Waſſerwanne beſtimmtes Eudiometer (Fig. 148) an, deſſen Anwendung ſehr einfach iſt. Es beſteht aus einem dickwandigen Glascylinder AB, zur Aufnahme des Gasgemenges beſtimmt und mit ſeiner Baſis in einer Meſſingfaſſung BC befeſtigt; dieſe letztere iſt mit einem Hahne S verſehen. C iſt ein umgekehrter Trichter, zur leichten Einführung der Gaſe dienend. An ſeinem oberen Ende ſteht der Cylinder mit einem zweiten aufrechtſtehenden Trichter D in einer Verbindung, die durch den Hahn R geöffnet und geſchloſſen werden kann. Der Trichter D kann mit Waſſer gefüllt werden. Ein graduirtes Glasrohr EF läßt ſich auf den Boden des Schälchens D aufſchrauben. Endlich iſt noch die Metallfaſſung A von einem Loche durchbohrt, worin ein Glasröhrchen eingekittet iſt, durch welches ein Metallſtäbchen, von der Metallfaſſung iſolirt, hindurchgeht, das ſich mit ſeinem

Fig. 148.

Ende im Innern der Metallfaſſung bis auf einen geringen Abſtand nähert.

Der Vorgang beim Gebrauch des Apparates iſt nun leicht zu verſtehen: die Hähne R und S werden geöffnet, und das ganze Eudiometer bis über die Schaale D in die Waſſerwanne getaucht; es füllt ſich völlig mit Waſſer, man ſchließt den Hahn R und hebt nun das Eudiometer wieder aus dem Waſſer. Man mißt im graduirten Rohr EF das Sauerſtoff- und das Waſſerſtoffgas, und bringt das Gemenge ins Eudiometer; der Trichter C läßt dies leicht ausführen. Um das Gemenge zu entzünden, braucht man nur an den Knopf t den geladenen Deckel eines Elektrophors zu bringen; die leitende Verbindung zwiſchen der Metallfaſſung A und dem Boden wird durch den Metallſtreifen p hergeſtellt. Um einen Gasverluſt im Moment der Verbrennung zu vermeiden, ſchließt man den Hahn S.

Es handelt ſich nun noch darum, das rückſtändige Gas zu meſſen; dies geſchieht leicht im graduirten Rohr EF. Hiezu füllt man dieſes Rohr mit Waſſer, ſchließt ſeine Oeffnung mit dem Finger, kehrt es dann um in das Schälchen D, welches ganz voll Waſſer iſt, und ſchraubt es darin feſt. Man braucht nur den Hahn R zu öffnen, um das Gas in das graduirte Rohr EF ſteigen zu laſſen. Um es zu meſſen, ſchraubt man das Rohr wieder ab und bringt es in die Waſſerwanne, in welche man es ſo weit einſenkt, daß das äußere und innere Waſſer im gleichen Niveau ſteht.

Die größte Schwierigkeit bei dieſen eudiometriſchen Analyſen über Queckſilber liegt in den Umfüllungen der Gaſe; man kann dieſe aber gänzlich vermeiden, wenn man Eudiometer anwendet, die nach gleichem Rauminhalte abgetheilt ſind. Um dieſe Eudiometer anzufertigen, wählt man eine Röhre aus Kryſtallglas, an einem Ende geſchloſſen, von 10 bis 15 Millimeter innerem Durchmeſſer, und von ungefähr 1 bis 2 Millimeter Glasſtärke. Man bohrt in dies Rohr zwei kleine kreisrunde Löcher a und b (Fig. 149). Dieſe Operation läßt ſich leicht ausführen mittelſt eines kleinen ſtählernen Bohrers, der auf der Drehbank befeſtigt und gegen den Cylinder geſetzt wird; man erhält dabei die zu durchboh-

Fig. 149.

rende Stelle ſtets mit Terpinthinöl befeuchtet. So gelingt es, die Röhre nach und nach zu durchbohren, ohne daß man befürchten müßte, ſie zu zerbrechen. Man kittet in jedes dieſer Löcher ein Stückchen Platindraht, die nach innen vorſtehenden Enden der Drähte haben nur einen ſehr geringen Abſtand. Man kann die Platindrähte auch in das Glas einlöthen mit Hülfe der Glasbläſerlampe; bei dünnen Cylindern iſt dies Verfahren vorzuziehn. Wir werden daſſelbe ſpäter in einem Paragraphen beſchreiben, wo wir kurz angeben werden, wie man in den Laboratorien das Glas bearbeitet. Man theilt dann endlich, wie bereits oben angegeben wurde, das Rohr nach gleichen Rauminhalten.

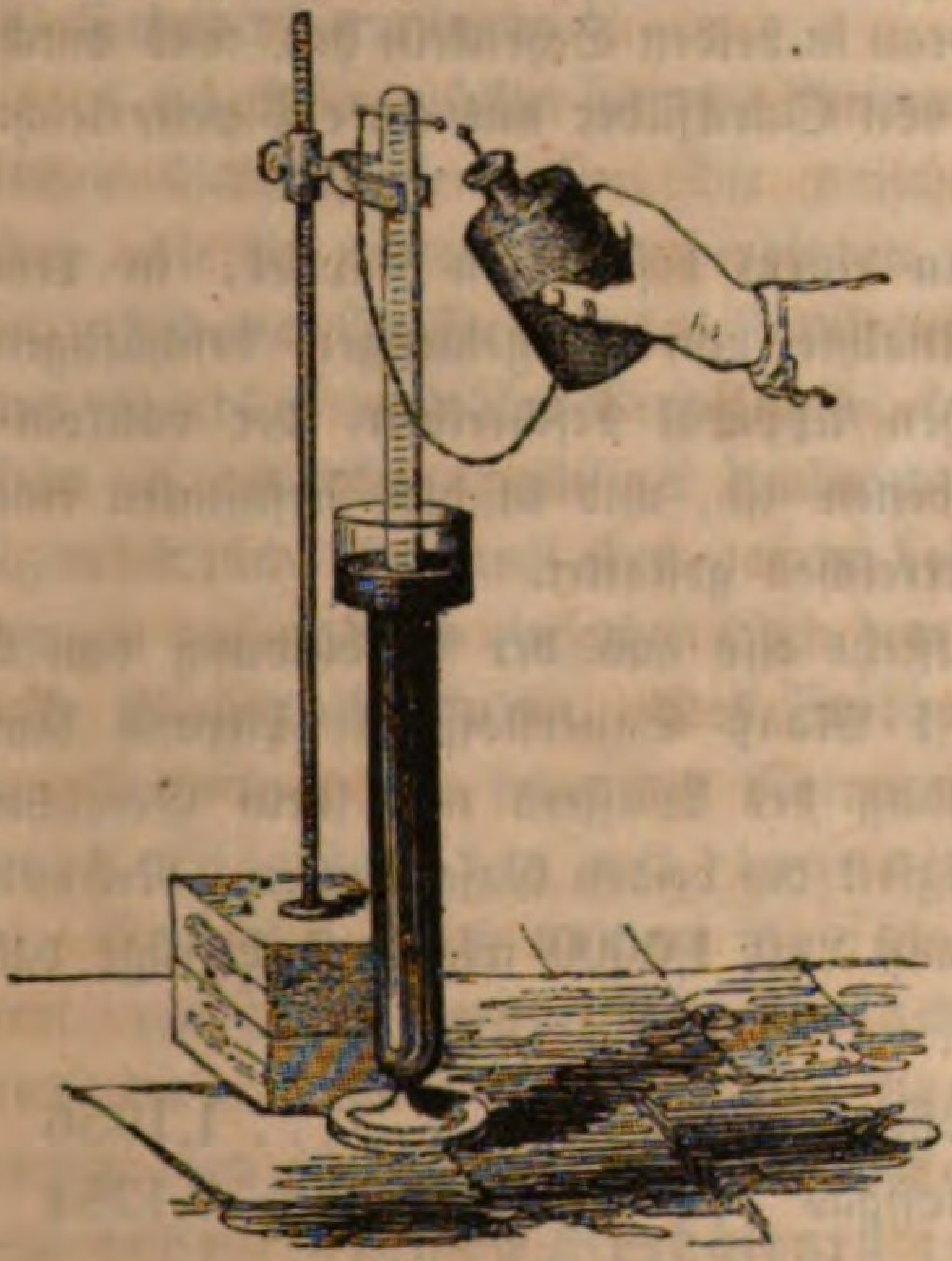


Fig. 150.

Da die Wände dieſes Eudiometers meiſtens nicht ſo dick ſind, wie die des gewöhnlichen, ſo iſt es gerathen, es nicht in der Hand zu halten im Augenblick der Exploſion, ſondern es lieber in einer Klammer zu befeſtigen (Fig. 150).

Es giebt noch eine andere Anordnung für dieſe Zwecke, welche den Vortheil hat, daß man dabei nur ſehr wenig Queckſilber nöthig hat. Das Eudiometer iſt ein Uförmig gebogenes Rohr. Um es mit Queckſilber zu füllen, ſtellt man es, wie in Fig. 151; richtet es dann wieder auf, wie in Fig. 152; der geſchloſſene Schenkel A bleibt mit Queckſilber gefüllt. Man bringt die beiden Gaſe hinein, indem man die Ableitungsröhren, der ſie liefernden Apparate, in den offenen Schenkel B einſenkt und ſie dann Blaſe für Blaſe in den Schenkel A aufſteigen läßt. Die

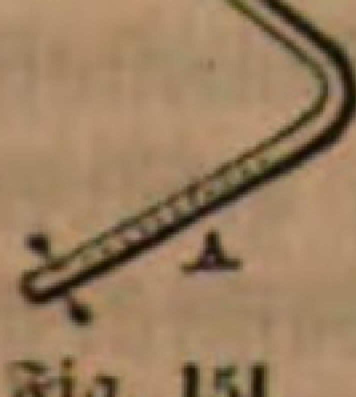


Fig. 151

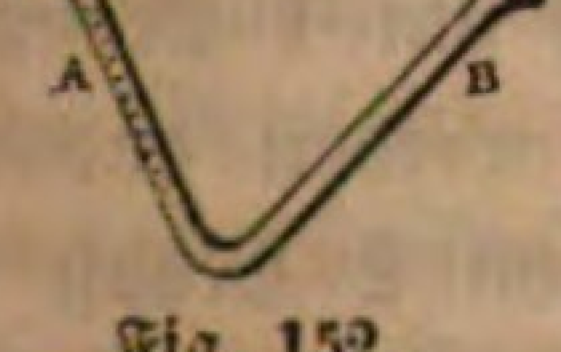


Fig. 152.

Volume der hineingebrachten Gaſe und das des Rückſtandes nach der Verbrennung mißt man in dem nämlichen Eudiometer, wobei man nur ſorgfältig darauf zu achten hat, daß bei jeder Meſſung das Queckſilber daſſelbe Niveau in beiden Schenkeln hat, was durch Zufügen oder Wegnehmen von Queckſilber mit einer Pipette leicht zu machen iſt.

Wir werden ſpäter, in einem beſonderen Kapitel, in dem wir uns ſpeciell mit der Analyſe von Gasgemengen beſchäftigen werden, einen eudiometriſchen Apparat beſchreiben, der vollkommener als die eben beſchriebenen iſt, und in den Reſultaten eine ſehr große Genauigkeit zu erreichen geſtattet.

§ 84. Das Waſſer entſteht alſo aus der Verbindung von 2 Maaß Waſſerſtoffgas und 1 Maaß Sauerſtoffgas; hieraus läßt ſich leicht die Zuſammenſetzung des Waſſers nach dem Gewichte ableiten, weil wir die Dichtigkeit der beiden Gaſe kennen. Nehmen wir nämlich an, daß 1 Maaß Luft 1,0000 wiegt, ſo beträgt das Gewicht von

1 Maaß Sauerſtoffgas	1,1056
2 Maaß Waſſerſtoffgas .... 2 × 0,0692 =	0,1384
Das gebildete Waſſer wiegt =	1,2440.

Um nun die in 100 Gramm Waſſer enthaltenen Mengen von Sauerſtoff und Waſſerſtoff zu finden, ſetzt man die Proportionen:

$$1,2440 : 1,1056 = 100 : x$$

$$\text{alſo } x = 88,87;$$

$$1.2440 : 0,1384 = 100 : y$$

$$\text{alſo } y = 11,13;$$

100 Theile Waſſer enthalten alſo: 11,13 Waſſerſtoff
88,87 Sauerſtoff
100,00

Wenn ſich nun 2 Maaß Waſſerſtoff mit 1 Maaß Sauerſtoff verbinden, wie viel Maaß Waſſerdampf werden dadurch gebildet werden? Wenn aus der Verbindung von 2 Maaß Waſſerſtoff und 1 Maaß Sauerſtoff nur 1 Maaß Waſſerdampf entſtände, ſo müßte deſſen Dichtigkeit 1,244 ſein. Der direkte Verſuch hat

für dieſe aber nur einen halb ſo großen Werth ergeben, nämlich 0,622. So ſehen wir, daß 2 Maaß Waſſerſtoff und 1 Maaß Sauerſtoff bei ihrer Verbindung nicht 1 Maaß, ſondern 2 Maaß Waſſerdampf erzeugen.

§ 85. Wir müſſen hier die Aufmerkſamkeit auf die höchſt einfachen Verhältniſſe lenken, die zwiſchen den Maaßen der zwei Gaſe, die ſich mit einander verbinden, und dem Maaße des hierbei gebildeten Waſſerdampfes ſtattfinden, anſtatt aller verwickelten und unendlich variablen Verhältniſſe, die ſich hätten zeigen können. Dies iſt aber kein zufälliger Umſtand und keineswegs dem Falle eigenthümlich, der uns eben gerade beſchäftigt. Bei den Verbindungen der anderen einfachen Gaſe werden wir ebenfalls ſehr einfache Verhältniſſe finden. Das Studium dieſer Verbindungen hat zur Entdeckung des folgenden Naturgeſetzes geführt: Wenn ſich zwei einfache Gaſe mit einander verbinden, ſo zeigen die Volume, nach denen ſie ſich mit einander verbinden, unter einander ſehr einfache Zahlenverhältniſſe, und das Volum der daraus hervorgehenden Verbindung, im gasförmigen Zuſtande betrachtet, zeigt auch ein ſehr einfaches Verhältniß zur Summe aller Gasvolume, welche in die Verbindung eingetreten ſind.

§ 86. Um die Gewichtsmenge von Waſſerſtoff und Sauerſtoff, welche ſich mit einander zu Waſſer verbinden, zu beſtimmen, hat man eine andere Methode, welche größerer Genauigkeit fähig iſt, als die des Eudiometers. Mehrere Metalloxyde verlieren beim Erhitzen in einem Strome von Waſſerſtoffgas ihren Sauerſtoff und werden in den metalliſchen Zuſtand zurückgeführt, ſie werden, wie man ſagt, zu Metall reducirt. Dieſer Sauerſtoff, der ſich mit dem Waſſerſtoff verbindet, bildet Waſſer, was ſich auffangen und wägen läßt. Der Gewichtsverluſt, den das Metalloxyd erleidet, giebt das Gewicht des Sauerſtoffs, welcher in die Zuſammenſetzung jenes Waſſers eingetreten iſt. Die Differenz zwiſchen dem Gewichte des Sauerſtoffs und des Waſſers giebt das Gewicht des Waſſerſtoffs.

Das zu dieſem Verſuch angewandte Waſſerſtoffgas muß aber rein und vollkommen trocken ſein; man ſtellt es mittelſt des oben

(§ 73) beſchriebenen Apparates dar, der in A, B, C, D, E (Fig. 153) dargeſtellt iſt. Das Kupferoxyd befindet ſich in der

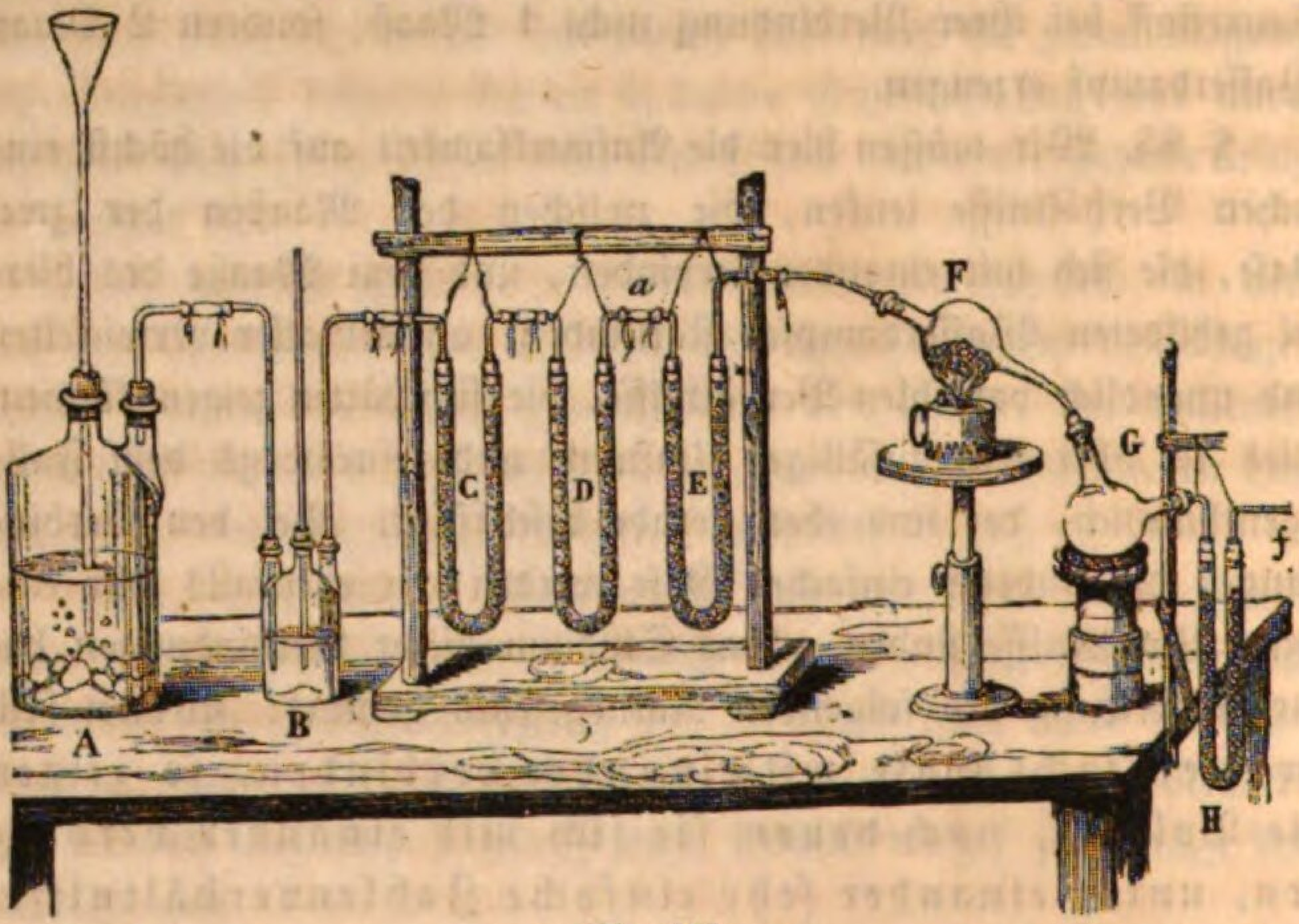


Fig. 153.

Kugelröhre F aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe; dieſe mündet in den Ballon G, welcher zur Aufſammlung des meiſten im Verſuche gebildeten Waſſers dient; aus dieſem tritt das Gas in ein Rohr H, welches mit Bimſteinſtückchen angefüllt iſt, die mit concentrirter Schwefelſäure getränkt ſind, wodurch auch die letzten Portionen Waſſer zurückgehalten werden.

Vor dem Beginne des Verſuchs wägt man mit größter Sorgfalt zuerſt das leere und völlig trockene Kugelrohr F, dann daſſelbe Rohr mit dem vollkommen trockenen Kupferoxyde. Die Differenz der beiden Gewichte giebt das Gewicht des eingefüllten Kupferoxydes. Darauf wird auch der Ballon G und das Rohr H gewogen. Iſt der Apparat aufgeſtellt und ſind alle Verbindungsſtellen luftdicht, ſo läßt man die Entwickelung des Waſſerſtoffgaſes langſam beginnen, und unterhält ſie erſt ſehr lange, um alle atmoſphäriſche Luft vollſtändig aus dem Apparate auszutreiben. Erſt wenn man ganz ſicher glauben darf, daß der Apparat nur noch Waſſerſtoffgas enthält, erhitzt man, nach und nach ſtärker, das Kugelrohr F mittelſt einer Weingeiſtlampe. Sehr

bald beginnt die Verbrennung des Waſſerſtoffs durch den Sauerſtoff des Kupferoxyds, man ſieht dann das Waſſer an den Wänden des Ballon G herabfließen; das hier nicht verdichtete Waſſer wird im Rohr H vollſtändig zurückgehalten, durch welches das überflüſſig durchſtrömende Waſſerſtoffgas vor ſeinem Austritte in die Luft hindurchgeleitet wird. Man ſetzt den Verſuch ſo lange fort, bis das Kupferoxyd vollſtändig zu Metall reducirt iſt. Man läßt dann das Rohr G unter beſtändigem Durchleiten von Waſſerſtoffgas erkalten, bindet darauf den zur Linken des Kautſchukrohrs a befindlichen Theil des Apparates los. Das Kugelrohr F, der Ballon G und das Rohr H ſind jetzt mit Waſſerſtoffgas gefüllt; würde man ſie ſo wägen, ſo hinge die Gewichtsdifferenz der einzelnen Theile des Apparates, vor und nach dem Verſuche, nicht allein von den während der Reaction verdichteten Subſtanzen ab, ſondern auch von dem Ueberſchuſſe des Gewichtes der Luft, die anfangs den Apparat erfüllte, über das Gewicht des ihn jetzt erfüllenden Waſſerſtoffgaſes. Um den Apparat wieder in den erſten Zuſtand zurückzuverſetzen, um ihn alſo mit atmoſphäriſcher Luft zu füllen, befeſtigt man durch ein Kautſchukrohr das Ende f vom Rohr H (Fig. 153) an das Ende s des Rohrs I (Fig. 154). Letzteres ſteht in Verbindung mit der voll Waſſer gefüllten Aspirator-Flaſche V. In I befindet ſich ein Rohr mit ſchwefelſäurehaltigem Bimſtein, wodurch das Rohr H vor dem Anziehen von Waſſerdampf aus der Flaſche V geſchützt wird. Man öffnet den Hahn r, das nun abfließende Waſſer bedingt das Eindringen von atmoſphäriſcher Luft in a, die in dem mit ſchwefelſäurehaltigem Bimſtein gefüllten Rohr E von aller Feuchtigkeit befreit wird und, bei ihrem Vordringen nach F, G und H, aus dieſen Theilen des Apparates das Waſſerſtoffgas völlig austreibt. Will man den Luftſtrom faſt ganz regelmäßig haben, ſo läßt man

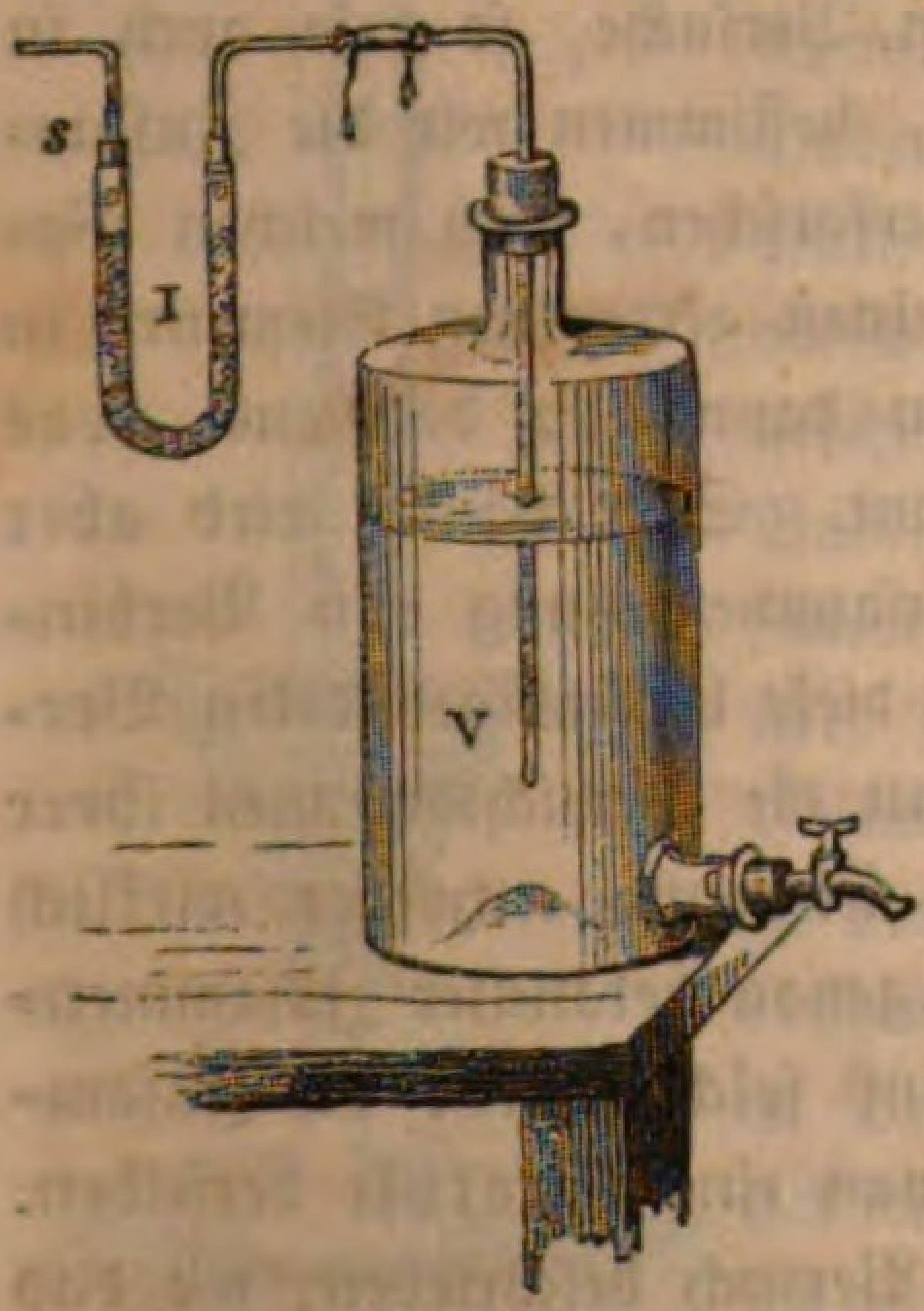


Fig. 154.

das Rohr in V in das Waſſer bis auf einen gewiſſen Abſtand über dem Niveau, in dem das Waſſer abfließt, herabreichen; die Aspirator=Flaſche wirkt dann, wie eine Mariottiſche Flaſche, und der Abfluß bleibt faſt ganz regelmäßig, ſo lange das Niveau des Waſſers das Ende des Rohrs nicht erreicht hat. Man wägt nun das Kugelrohr F für ſich, darauf den Ballon G und das Rohr H. Die Differenz, zwiſchen dem Gewichte des Kugelrohrs mit dem Kupferoxyde vor dem Verſuche und dem Gewichte deſſelben mit dem reducirten Kupfer, giebt das Gewicht des in die Zuſammenſetzung des Waſſers eingegangenen Sauerſtoffs. Die Gewichtszunahme des Ballons G und des Rohrs H giebt das Gewicht des gebildeten Waſſers.

Die genaueſten Verſuche, nach dieſer Methode, haben gezeigt, daß 100 Theile Waſſer enthalten:

Waſſerſtoff	11,11
Sauerſtoff	88,89
	100,00

§ 87. In dem eben beſchriebenen Verſuche, ſo wie auch in dem mit dem Eudiometer angeſtellten, beſtimmen wir die Zuſammenſetzung des Waſſers, indem wir erforſchen, nach welchen Volumen oder Gewichtsmengen die einzelnen getrennten Elemente in die Verbindung eingehen; wir führen dann alſo das aus, was man die Syntheſe des Waſſers nennt. Sehr häufig wird aber auch auf umgekehrtem Wege die Zuſammenſetzung von Verbindungen beſtimmt. Man nimmt dann dieſe bereits gebildeten Verbindungen und zerlegt ſie, ſo daß man die Gewichtsmengen ihrer Elemente beſtimmt, indem man dieſe Elemente entweder wirklich iſolirt oder ſie in Verbindungen von genau bekannter Zuſammenſetzung überführt. Beſtimmt man auf ſolche Weiſe die Zuſammenſetzung einer Subſtanz, ſo macht man eine Analyſe derſelben.

Wir haben bereits (§ 68) einen Verſuch beſchrieben, wo das Waſſer zerlegt wurde, indem man ſeinen Dampf durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitete, worin ſich metalliſches Eiſen befand. Wenn man bei dieſem Verſuche das Volum des entwickelten Waſſerſtoffgaſes mißt, und hieraus deſſen Gewicht ableitet,

und wenn man andererſeits das Gewicht des Sauerſtoffs, der vom Eiſen gebunden iſt, dadurch beſtimmt, daß man das Eiſen vor und nach dem Verſuche wägt, ſo erhält man ebenfalls die Zuſammenſetzung des Waſſers, und zwar auf dem Wege der Analyſe. Dieſer Verſuch iſt aber keiner hinreichenden Genauigkeit fähig.

Auf analytiſchem Wege läßt ſich die Zuſammenſetzung des Waſſers genau beſtimmen mittelſt der Voltaiſchen Säule. Wenn man in Waſſer, was mit Schwefelſäure ſchwach angeſäuert iſt, die beiden Pole einer Säule eintaucht, welche in Platindrähte ausgehen, ſo ſieht man längs jedes Drahtes die Entwickelung ſehr kleiner Gasbläschen vor ſich gehen. Man kann dieſe Gaſe in zwei beſonderen Cylindern auffangen, und erkennt dann, daß das am poſitiven Pol entwickelte Gas Sauerſtoffgas, das am negativen aber Waſſerſtoffgas iſt; auch wird man wahrnehmen, daß das Volum dieſes letzteren genau das Doppelte von dem des Sauerſtoffs beträgt. Man bedient ſich bei Vorträgen meiſtens des in Fig 155 dargeſtellten Apparates. Man bohrt in die Wand eines Kelchglaſes, dicht über dem Boden deſſelben zwei ſehr kleine Löcher, ſteckt durch jedes derſelben einen Platindraht, und verſchließt die Zwiſchenräume durch etwas geſchmolzenen Harzkitt, den man auf den Boden des Glaſes gießt. In das mit geſäuertem Waſſer gefüllte Glas ſtellt man über jeden Draht einen kleinen graduirten Cylinder. Um die Zerſetzung des Waſſers zu bewirken, braucht man nur die Platindrähte mit den beiden Drähten der Säule in Verbindung zu ſetzen. Der Zuſatz von ein wenig Schwefelſäure bezweckt, das Waſſer für die Elektricität beſſer leitend zu machen, und folglich ſeine Zerſetzung durch die Säule zu erleichtern.

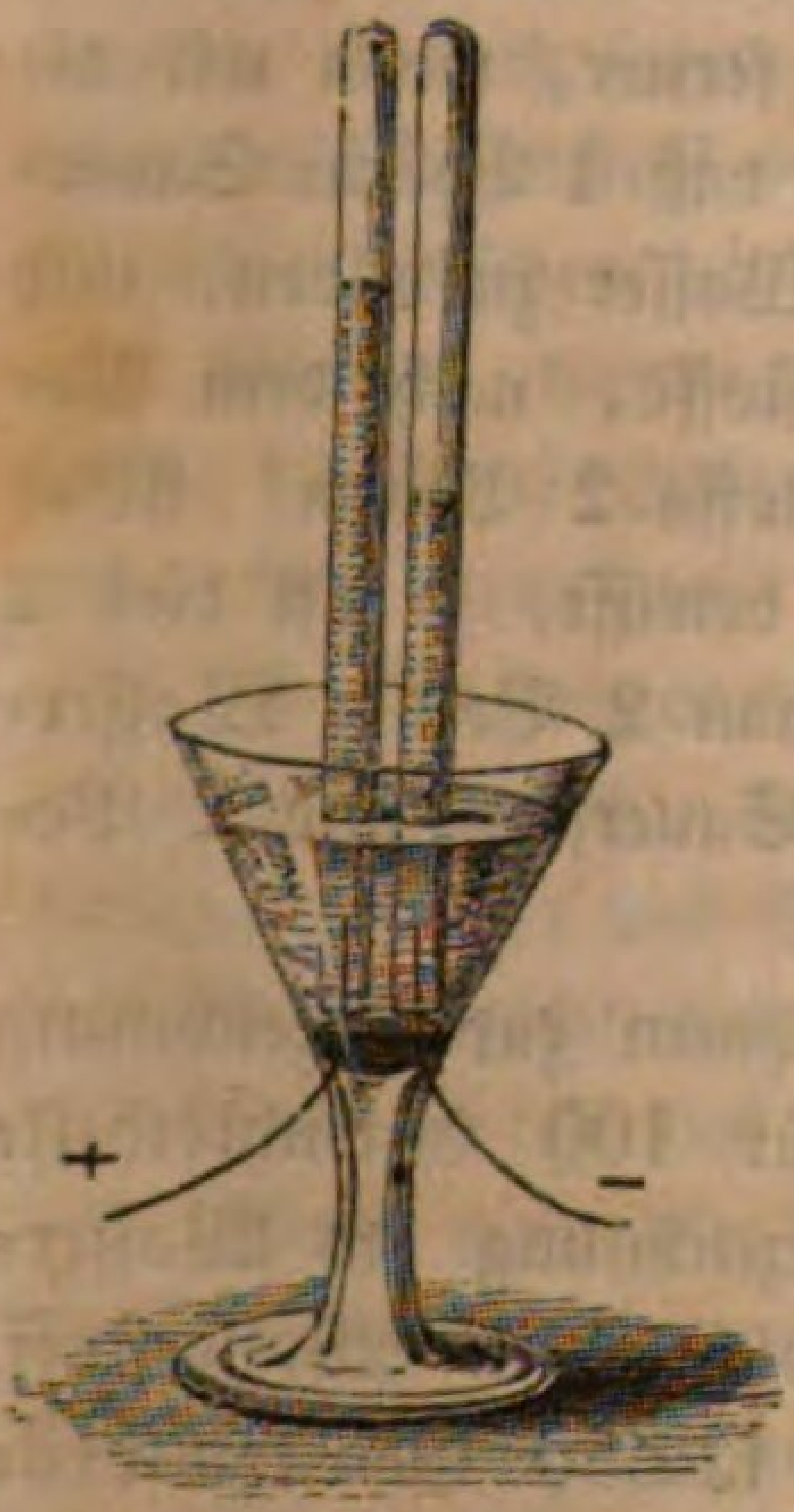


Fig. 155.

Je nach dem die ſynthetiſche oder die analytiſche Methode zur Beſtimmung der Zuſammenſetzung der Körper, im einzelnen Falle,

leichtere Anwendung oder größere Genauigkeit geſtattet, entſcheidet man ſich, ob man dieſe oder jene anwenden will.

§ 88. Man drückt die Zuſammenſetzung des Waſſers oft noch anders aus, als wir es bisher thaten; anſtatt nämlich zu fragen, wie viel Waſſerſtoff und Sauerſtoff in 100 Theilen Waſſer enthalten iſt, fragt man, wie viel Waſſerſtoff von 100 Theilen Sauerſtoff erfordert wird, um damit Waſſer zu bilden, und man ſagt:

100,00 Sauerſtoff verbinden ſich
mit......... 12,50 Waſſerſtoff,
und bilden ... 112,50 Waſſer.

Indem wir hier von einer Sauerſtoffmenge von 100,00 ausgehen, finden wir die Menge des Waſſerſtoffs, welche ſich mit jenen 100 Sauerſtoff verbindet zu 12,50. Man nennt dieſe Mengen der Körper ihre Aequivalentmengen oder ihre chemiſchen Aequivalente; nach allgemeiner Uebereinkunft ſtellt man für das Aequivalent des Waſſers die Zahl 112,50 feſt, welche der Menge deſſelben entſpricht, die 100 Sauerſtoff und 12,50 Waſſerſtoff enthält. Wir ſehen ferner, wenn wir die Körper im gasförmigen Zuſtande betrachten, daß 1 Volum Sauerſtoff 2 Volume Waſſerſtoff erfordert, um Waſſer zu bilden, und man ſagt: das Aequivalent des Sauerſtoffs, nach dem Volum, iſt 1 Volum, und das des Waſſerſtoffs 2 Volum. Was nun das Volum-Aequivalent des Waſſers betrifft, ſo iſt dies 2 Volume, nach obiger Beſtimmung, weil man 2 Volum Waſſerdampf nehmen muß, um darin 1 Volum Sauerſtoff und 2 Volum Waſſerſtoff zu finden.

Wir werden den Buchſtaben O annehmen zur Bezeichnung des Sauerſtoff-Aequivalentes, nämlich für 100 Gewichtstheile Sauerſtoff, und den Buchſtaben H zur Bezeichnung des Waſſerſtoff-Aequivalentes oder für 12,50 Gewichtstheile Waſſerſtoff. Das Aequivalent des Waſſers, nämlich 112,50 Gewichtstheile deſſelben, werden wir ausdrücken durch HO. Alſo werden die Bezeichnungen H, O und HO nicht bloß für die Qualität der Körper gelten, ſondern ſie ſollen auch beſtimmte Quantitäten, die Aequivalente dieſer Körper, ausdrücken.

Endlich müſſen wir hier noch eine andere Art, die Zuſammenſetzung des Waſſers auszudrücken, anführen, weil ſie von vielen Chemikern angenommen iſt.

Man nimmt an, die Körper ſeien aus Molekülen gebildet, welche durch mechaniſche Mittel untheilbar ſind, denen man den Namen „Atome“ gegeben hat. Wir wollen annehmen, daß bei der Verbindung zweier Körper ein Atom des einen ſich mit 1, 2, 3, 4, 5 ... Atomen des andern verbindet, oder 2 Atome des einen mit 3, 5, 7 ... Atomen des anderen. Das durch den Verſuch erwieſene Geſetz der Verbindung der Gaſe nach einfachen Verhältniſſen, wird ſich als eine nothwendige Folge der obigen Annahmen ergeben, wenn wir zugeben, daß die Zahlen der Atome, welche in gleichen Volumen verſchiedener Gaſe enthalten ſind, unter ſich in einfachen Verhältniſſen ſtehen. Wir wollen das Einfachſte annehmen, daß nämlich alle einfachen Gaſe in gleichen Volumen dieſelbe Zahl von Atomen enthalten. Die Erfahrung hat uns gezeigt, daß 1 Volum Sauerſtoff ſich mit 2 Volum Waſſerſtoff verbindet, um Waſſer zu bilden; wir werden danach ſagen können, daß ſich 1 Atom Sauerſtoff mit 2 Atomen Waſſerſtoff verbindet zu 1 Atom Waſſer. Aber die Verhältniſſe zwiſchen den Gewichtsmengen von Sauerſtoff, Waſſerſtoff und Waſſer, die der Verſuch gegeben hat, ſind die der Zahlen 100 : 12,50 : 112,50; man kann alſo ſagen, die Verhältniſſe zwiſchen den Gewichten des Sauerſtoffatoms, des Waſſerſtoffatoms und des Waſſeratoms ſind die Zahlen: 100 : 6,25 : 112,50; oder man ſagt einfach, das Gewicht des Sauerſtoffatoms oder das Atomgewicht des Sauerſtoffs iſt 100,00
das Atomgewicht des Waſſerſtoffs iſt 6,25
das Atomgewicht des Waſſers iſt .... 112,50.

Wenn man die Zeichen H und O beibehält zur Bezeichnung der Atomgewichte von Waſſerſtoff und Sauerſtoff, ſo muß die Formel für das Atomgewicht des Waſſers natürlich H^2O werden.

Oft bezeichnet man das Doppelatom des Waſſerſtoffs durch das Zeichen Ħ; dann iſt die Formel des Waſſers ĦO. Von vielen Chemikern werden die Sauerſtoffatome durch eine entſprechende Zahl von Punkten bezeichnet, die man über das Zeichen des mit

Sauerſtoff verbundenen Körpers ſetzt; dann ſchreibt man die Formel des Waſſers: $\dot{H}$.

Wir werden in dieſem Werke ausſchließlich die Bezeichnung der Aequivalente anwenden.

Waſſerſtoffbioxyd. HO^2.

§ 89. Der Waſſerſtoff kann ſich mit einer noch größeren Menge Sauerſtoff verbinden, als die iſt, mit der er das Waſſer bildet. Dieſe zweite Verbindung hat den Namen: Waſſerſtoffbioxyd oder Waſſerſtoffſuperoxyd oder oxydirtes Waſſer erhalten.*) Wir haben geſehen (§ 61), daß beim Erhitzen von Manganſuperoxyd mit concentrirter Schwefelſäure das Superoxyd, unter Entwickelung von Sauerſtoffgas, zu Oxydul reducirt wird. Andere Superoxyde erleiden in der Kälte und bei Anweſenheit verdünnter Säuren eine ähnliche Zerſetzung; der hiebei freiwerdende Sauerſtoff entwickelt ſich aber nicht gasförmig, ſondern verbindet ſich mit dem Waſſer; dies zeigt ſich bei den Superoxyden von Baryum, Strontium und Kalium. Man wendet das Baryumſuperoxyd zur Bereitung des Waſſerſtoffbioxydes an; es wird in einem Porcellanmörſer mit Waſſer zu einem flüſſigen Brei angerieben, den man in kleinen Portionen in ein Gemiſch von 1 Theil gewöhnlicher Chlorwaſſerſtoffſäure und 3 Theilen Waſſer, in einer Porcellanſchaale befindlich, einträgt, wobei man mit einem Glasſtabe beſtändig umrührt. Das Baryumſuperoxyd löſt ſich ohne Gasentwickelung auf; es bildet ſich Chlorbaryum, Waſſer, und Sauerſtoff, der mit dem Waſſer verbunden bleibt.

Baryumbioxyd beſteht aus:		Chlorwaſſerſtoffſäure beſteht aus:		
Sauerſtoff				Waſſerſtoffbioxyd.
Baryumoxyd oder Baryt	Sauerſtoff .... +	Waſſerſtoff	= Waſſer	
	Baryum ..... +	Chlor ...	= Chlorbaryum.	

*) Das Waſſerſtoffbioxyd wurde 1818 von Thénard entdeckt.

Die Subſtanzen, welche wir mit einander in Berührung bringen, ſind: Baryumbioxyd, deſſen Formel iſt BaO^2, und Chlorwaſſerſtoffſäure, für die wir ſchreiben: HCl. Die Produkte der Einwirkung ſind Chlorbaryum, BaCl und Waſſerſtoffbioxyd, für welches wir HO^2 ſchreiben müſſen, wie wir bald ſehen werden. Der Vorgang läßt ſich alſo durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Wenn die Chlorwaſſerſtoffſäure beinahe durch Baryt geſättigt iſt, ſo ſetzt man Schwefelſäure, in ſtets kleineren Portionen, zuletzt tropfenweiſe zu, jedoch nur ſo lange, als noch Baryum, als unlöslicher ſchwefelſaurer Baryt, niederfällt; in der Flüſſigkeit bildet ſich hiebei wieder Chlorwaſſerſtoffſäure.

Chlorbaryum beſteht aus:		Waſſer beſteht aus:			
Chlor	+	Waſſerſtoff	=	Chlorwaſſerſtoffſäure.	
Baryum	+	Sauerſtoff	=	Baryt	Schwefelſaurer Baryt.
				Schwefelſäure	

Man filtrirt nun den ſchwefelſauren Baryt durch feines Leinen ab, und erhält ſo eine Flüſſigkeit, die ſich von der anfänglichen ſauren Flüſſigkeit nur durch einen gewiſſen Gehalt an Waſſerſtoffbioxyd unterſcheidet. Um ihren Gehalt an letzterem zu erhöhen, kann man das Verfahren noch einmal wiederholen, alſo eine neue Menge Baryumbioxyd darin auflöſen, bis faſt zur Sättigung der Chlorwaſſerſtoffſäure, und wieder fällen mit Schwefelſäure. Es iſt dann doppelt ſo viel Waſſerſtoffbioxyd, als nach dem erſten Male, in der Flüſſigkeit enthalten. Hat man dieſe Operationen noch einige Male wiederholt, ſo iſt die Flüſſigkeit mit Waſſerſtoffbioxyd hinlänglich geſättigt, man muß ſie nun von ihrem Gehalte an Chlorwaſſerſtoffſäure befreien. Zu dieſem Zwecke fügt man zu derſelben ſchwefelſaures Silberoxyd in kleinen Mengen; es bildet ſich Chlorſilber, welches niederfällt, und Schwefelſäure, die ſich in der Flüſſigkeit auflöſt.

Chlorwaſſerſtoffſäure	Chlor		Chlorſilber.
	Waſſerſtoff	Waſſer	
Schwefelſaures Silberoxyd	Sauerſtoff		
	Silber		
	Schwefelſäure.		

Man fällt nun wieder die Schwefelſäure durch eine tropfenweiſe zugeſetzte Auflöſung von Baryt, von der man jedoch nur die genau erforderliche Menge zuſetzt. Man filtrirt die Flüſſigkeit nun zum letzten Male. Sie wird jetzt zur Verdunſtung des Waſſers unter den Recipienten der Luftpumpe über eine breite Schaale mit concentrirter Schwefelſäure geſtellt. Man kann ſie ſo zu ſehr großer Concentration bringen, auch ſelbſt völlig reines Waſſerſtoffbioxyd erhalten.

Für das Gelingen der Operation iſt die Beachtung der Vorſichtsmaaßregel ſehr wichtig, daß man das Gefäß, in dem ſich die ſaure Flüſſigkeit während der Auflöſung des Bariumbioxydes befindet, mit Eis umgiebt, um alle Erwärmung derſelben zu vermeiden, die die Zerſetzung einer großen Menge von Waſſerſtoffbioxyd veranlaſſen würde. Die Niederſchläge vom ſchwefelſauren Baryt, welche man nach und nach abgeſchieden hat, halten eine merkliche Portion Flüſſigkeit zurück; um ſo wenig als möglich davon zu verlieren, muß man ſie zwiſchen Leinen ſo gut als möglich auspreſſen. Man ſetzt auch zweckmäßig von Zeit zu Zeit einige Tropfen Chlorwaſſerſtoffſäure zu, um die bei allen aufeinanderfolgenden Operationen verlorene Säure wieder zu erſetzen.

Dies Verfahren läßt ſich vereinfachen und der vielen Filtrationen werden viel weniger, wenn man auf folgende Weiſe verfährt: Iſt die verdünnte Chlorwaſſerſtoffſäure einmal mit Baryumbioxyd geſättigt, ſo ſetzt man eine neue Portion concentrirte Chlorwaſſerſtoffſäure zu, und ſättigt wieder mit Baryumbioxyd. Setzt man nun die Flüſſigkeit einer ſehr niedrigen Temperatur aus, ſo ſcheidet ſich eine große Menge Chlorbaryum kryſtalliſirt aus, von dem man die Auflöſung in ein anderes Gefäß abgießt; zu dieſer ſetzt man wieder Chlorwaſſerſtoffſäure und Baryumbioxyd, und ſo fort. Man erhält ſo eine Flüſſigkeit, die ſehr reich an Waſſerſtoffbioxyd iſt, und nur ſo viel Chlorbaryum aufgelöſt hält, als

bei einer ſehr niedrigen Temperatur ſich gelöſt erhalten kann. Dieſe Quantität wird ſehr unbedeutend, wenn man die Flüſſigkeit zuletzt in eine Kältemiſchung aus zerſtoßenem Eis und Kochſalz ſtellt, wodurch ſie einer Kälte von — 10° ausgeſetzt wird. Um das noch in Auflöſung gebliebene Chlorbaryum abzuſcheiden, fügt man ſchwefelſaures Silberoxyd in kleinen Portionen zu, wodurch nun gleichzeitig das Chlor, als Chlorſilber, und das Baryum, als ſchwefelſaurer Baryt, entfernt werden. Nach Abſcheidung dieſer Niederſchläge verdunſtet man die Flüſſigkeit unter dem Recipienten der Luftpumpe über concentrirter Schwefelſäure.

§ 90. Das Waſſerſtoffbioxyd ſtellt, im möglichſt concentrirten Zuſtande, eine farbloſe Flüſſigkeit dar, von ſyrupdicker Conſiſtenz, die einen eigenthümlichen Geruch beſitzt. Ihre Dichtigkeit iſt 1,453. Man hat ſie noch bei keiner Temperatur zum Erſtarren bringen können. Dieſe Flüſſigkeit iſt ſehr wenig beſtändig; ſchon bei 15 bis 20° zerſetzt ſie ſich von ſelbſt; beim Erwärmen geht die Zerſetzung ſehr raſch, oft mit Exploſion, vor ſich. Im Waſſer gelöſt, iſt das Waſſerſtoffbioxyd beſtändiger; es zerſetzt ſich in dieſer Auflöſung erſt bei 40 oder 50°.

Die leichte Zerſetzbarkeit des Waſſerſtoffbioxydes in der Wärme macht ſeine Analyſe ſehr einfach. Man löſt eine gewogene Menge deſſelben im Waſſer auf, bringt die Auflöſung zum Sieden und ſammelt das entwickelte Sauerſtoffgas auf. Man findet nun, daß dieſe Sauerſtoffmenge genau derjenigen gleich iſt, welche in der Menge Waſſer enthalten iſt, die man bei der Zerſetzung des Bioxydes erhält und auch finden wird, wenn man vom Gewichte des zur Analyſe angewandten Bioxydes das Gewicht des aufgeſammelten Sauerſtoffgaſes abzieht.

Man bedient ſich zu dieſer Analyſe des in Fig. 156 abgebildeten Apparates. Die Auflöſung des Waſſerſtoffbioxydes befindet ſich in dem Kölbchen A. In die Mündung deſſelben iſt ein gebogenes Glasrohr befeſtigt, deſſen zwei Schenkel b c d in einen mit Queckſilber gefüllten Cylinder C ſo eintauchen, daß das Ende d des Rohrs über das Niveau des Queckſilbers emporragt. Ehe man den Kork auf das Kölbchen befeſtigt, bringt man über den Schenkel c d des Rohrs einen graduirten Cylinder B, den man

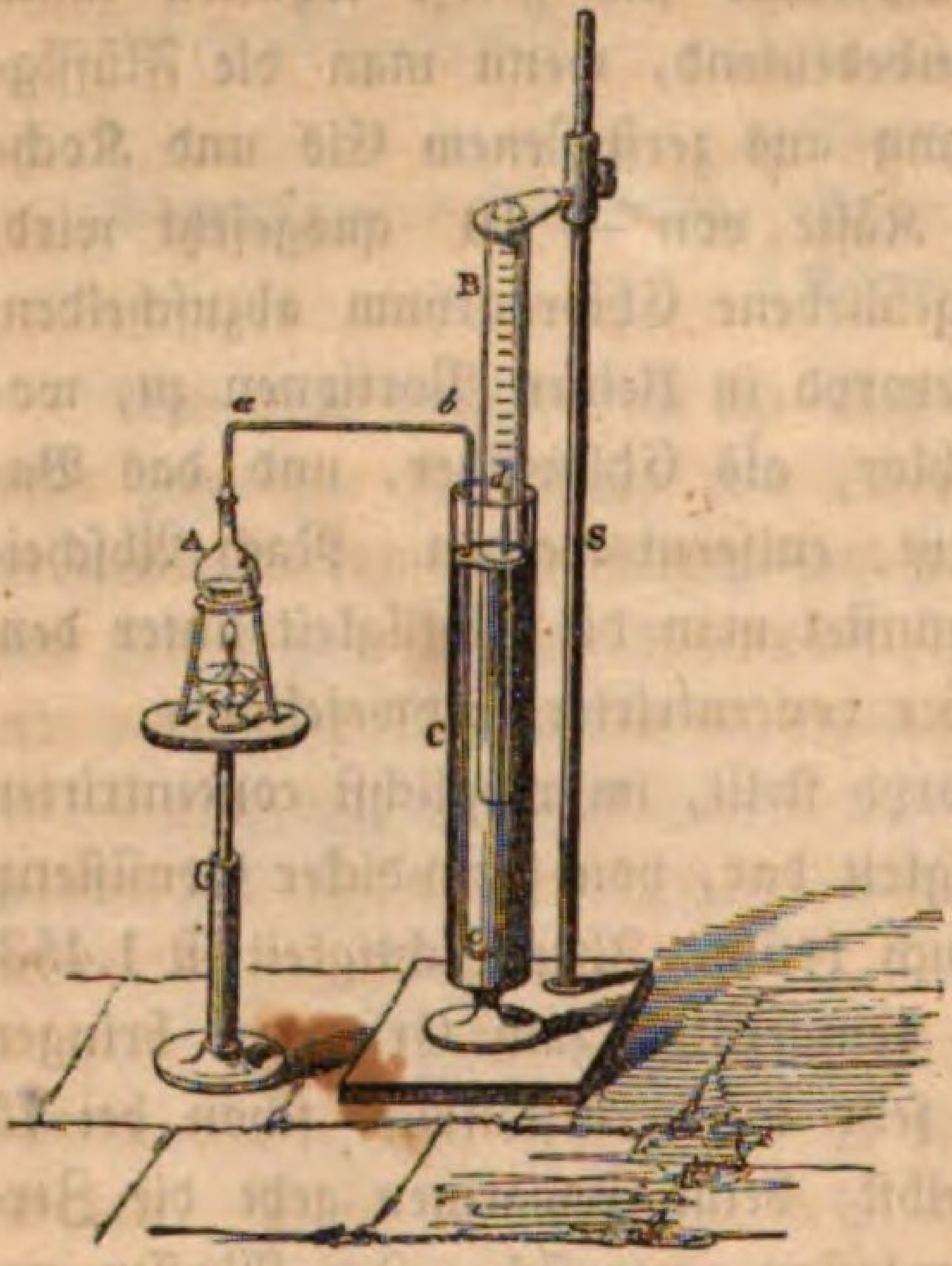


Fig. 156.

in das Queckſilber hinabſenkt, bis das Rohr d faſt unter ſein oberes Ende ſtößt; in dieſer Stellung hält man denſelben mittelſt der Klammer S feſt. Man befeſtigt nun den Kork auf das Kölbchen und ſtellt genau Gleichheit des Niveaus vom Queckſilber im inneren und äußeren Cylinder her; dies wird leicht dadurch erlangt, daß man den inneren Cylinder ein wenig herauf oder herunter ſchiebt, oder daß man mit einer Pipette ein wenig Queckſilber aus dem Cylinder C herausnimmt, oder in denſelben hineinbringt. Man bemerkt ſich jetzt den Stand des Queckſilbers im graduirten Cylinder.

Das Kölbchen wird jetzt erwärmt und der graduirte Cylinder im Verhältniß zur Menge des entwickelten Sauerſtoffgaſes höher geſtellt, ſo daß der Druck im innern Cylinder ſtets dem äußeren Luftdrucke gleich bleibt. Wenn das Waſſer einige Augenblicke gekocht hat, ſo iſt die Zerſetzung beendet. Man läßt den Apparat auf die gewöhnliche Temperatur erkalten, ſtellt wieder Gleichheit der Niveaus her, und bemerkt ſich wieder den Stand des Queckſilbers im graduirten Cylinder; die Zunahme des Gasvolumens in demſelben ergiebt das Volum des entwickelten Sauerſtoffgaſes.

Wir finden auf dieſe Weiſe, daß das Waſſerſtoffbioxyd, bei ſeiner Zerſetzung in der Wärme, Sauerſtoffgas und Waſſer in ſolchem Verhältniſſe liefert, daß die Menge des entwickelten Sauerſtoffs genau derjenigen gleich iſt, welche in dem frei gewordenen Waſſer enthalten iſt. Das Waſſer beſteht aus: 1 Aequivalent Waſſerſtoff und 1 Aequivalent Sauerſtoff, und wir geben ihm die Formel HO; das Waſſerſtoffbioxyd muß alſo betrachtet werden,

als aus 1 Aequivalent Waſſerſtoff und 2 Aequivalenten Sauerſtoff beſtehend, und wir müſſen ſeine Formel ſchreiben: HO^2.

Da ſich die Auflöſungen des Waſſerſtoffbioxydes beſſer halten bei einem kleinen Gehalte von Chlorwaſſerſtoffſäure, ſo läßt man gewöhnlich ein wenig Säure darin, wenn man jene aufbewahren will.

Das Waſſerſtoffbioxyd giebt an ſehr viele Subſtanzen leicht die Hälfte ſeines Sauerſtoffs ab; es verwandelt einige Metalloxyde in Superoxyde. Es bleicht Lakmustinktur, wie das Chlor. Ein Tropfen deſſelben auf die Haut gebracht, erzeugt einen weißen Fleck auf ihr.

§ 91. Die Auflöſung des Waſſerſtoffbioxydes zeigt in Berührung mit gewiſſen Körpern ſehr merkwürdige Erſcheinungen. Bringt man in dieſelbe etwas Gold, Platin oder Silber, in ſehr fein zertheiltem Zuſtande, oder gewiſſe Metalloxyde, wie Manganſuperoxyd, Bleiſuperoxyd u. a. m., ſo zerſetzt es ſich, indem es unter Aufbrauſen die Hälfte ſeines Sauerſtoffs entwickelt; die Subſtanzen, welche dieſe Zerſetzung veranlaßten, erfahren hierbei durchaus keine Veränderung; ſie haben nur durch Berührung gewirkt, ohne hierbei an einer chemiſchen Reaktion Theil zu nehmen. Man hat dieſe räthſelhafte Wirkung Contakt-Wirkung oder katalytiſche Wirkung genannt und die Erſcheinung ſelbſt: Katalyſe (von καταλυσις, Auflöſung). Wir werden dieſer Erſcheinung künftig noch mehrfach begegnen. Es iſt zu bemerken, daß die Sauerſtoffentwickelung in dieſem Falle nur von der Oberfläche jener Subſtanzen ausgeht und folglich um ſo raſcher vor ſich geht, je mehr Oberfläche die Subſtanzen darbieten, oder mit anderen Worten, je feiner ſie zertheilt ſind.

Wenn ſich eine Auflöſung von Waſſerſtoffbioxyd durch Berührung mit Silber oder Manganſuperoxyd eben in voller Zerſetzung befindet, und man ſetzt nun einige Tropfen Schwefelſäure hinzu, ſo hört die Gasentwickelung augenblicklich auf; ſättigt man dann die Säure durch eine Baſis, ſo beginnt ſie von neuem. Durch Salze wird die Zerſetzung des Waſſerſtoffbioxydes nicht veranlaßt.

Die ſehr leicht reducirbaren Metalloxyde, wie die des Sil-

bers, des Goldes und des Platins, zeigen ebenfalls bei Berührung mit Waſſerſtoffbioxyd ein ſehr merkwürdiges Verhalten, indem nämlich nicht nur letzteres die Hälfte ſeines Sauerſtoffs verliert, ſondern auch ſogar die Oxyde ihren Sauerſtoff abgeben und zu Metall reducirt werden.

Die leichte Zerſetzbarkeit dieſer Subſtanz, in Berührung mit Manganſuperoxyd, bietet ein einfaches Mittel dar, um ihre Menge in einer Auflöſung von unbekannter Concentration annähernd zu beſtimmen. Man füllt einen kleinen graduirten Cylinder mit Queckſilber, in dem man mittelſt einer Pipette eine kleine Menge der Auflöſung emporſteigen läßt. Man bemerkt ſich, wie viel Raumtheile ſie einnimmt, und bringt nun ein wenig fein geriebenes Manganſuperoxyd, in feines Fließpapier gewickelt, hinzu. Sobald das Pulver bis zu der Auflöſung aufgeſtiegen iſt, beginnt die Zerſetzung; die Menge des entwickelten Sauerſtoffgaſes, verglichen mit dem Volum der angewandten Auflöſung, ergiebt den Gehalt der Flüſſigkeit an Waſſerſtoffbioxyd.

Stickſtoff.

Nitrogenium*) oder Azotum.

Aequivalent: N = 175,0.

§ 92. Wir haben geſehen, daß die atmoſphäriſche Luft nur vermöge ihres Gehalts an Sauerſtoff die Verbrennung der Körper unterhalten kann. Wenn der Sauerſtoff der Luft durch einen verbrennenden Körper abſorbirt iſt, ſo bleibt ein Gas übrig, welches die Verbrennung nicht unterhalten kann, in welchem ein brennen-

*) Der Name Nitrogenium (Salpeter-Erzeuger) iſt dieſem Körper gegeben, weil eine ſeiner Sauerſtoff-Verbindungen, die Salpeterſäure, mit Kali den Salpeter, nitrum, bildet.

der Körper folglich gleich verlöſchen muß. Dies Gas iſt der Stickſtoff. Seine Darſtellung zeigt ſich hienach ſehr leicht ausführbar. Man legt auf die Oberfläche des Waſſers in einer Schaale (Fig. 157)

Fig. 157.

einen breiten Kork, auf den man eine kleine Porcellanſchaale ſtellt; in dieſe bringt man ein Stück Phosphor, zündet es mit einem Schwefelhölzchen an und deckt dann ſchnell über das Ganze eine große Glasglocke, ſo, daß ſie ein paar Centimeter tief im Waſſer ſteht. Die Verbrennung geht in dem begrenzten Luftvolum ſo lange fort, bis aller Sauerſtoff, in Folge ſeiner Verbindung mit dem Phosphor, gänzlich aus der Luft verſchwunden iſt. Die durch Verbindung des Phosphors mit dem Sauerſtoff gebildete Phosphorſäure löſt ſich im Waſſer auf. Wenn nach dem Erlöſchen des Phosphors alles wieder auf die anfängliche Temperatur abgekühlt iſt, ſo zeigt ſich, daß das Gasvolum in der Glocke eine beträchtliche Abnahme erlitten hat, die ungefähr $\frac{1}{5}$ beträgt, und das rückſtändige Gasvolum alſo $\frac{4}{5}$ des anfänglichen Luftvolums entſpricht.

Braucht man nur kleine Mengen von Stickſtoffgas, ſo kann man der atmoſphäriſchen Luft ihren Sauerſtoff durch Phosphor ſchon bei gewöhnlicher Temperatur entziehen; indem man eine kleine Menge Phosphor 24 Stunden unter einer mit Luft gefüllten und durch Waſſer abgeſperrten Glocke liegen läßt.

Auch rothglühendes Kupfer entzieht der Luft ihren Sauerſtoff ſehr vollſtändig. Wenn man ein Gaſometer, wie das früher (§ 60) beſchriebene, zu ſeiner Dispoſition hat, ſo läßt ſich leicht ein Strom von reinem Stickſtoffgas oder Stickgas, wie wir es der Kürze wegen nennen werden, erhalten. Man füllt ein ſchwer ſchmelzbares Glasrohr ef (Fig. 158) mit Kupferdrehſpänen, die bei der Bearbeitung des Kupfers auf der Drehbank, oder beim Glatthobeln deſſelben, abfallen. Das eine Ende des Rohrs e wird mit der Oeffnung c des Gaſometers in Verbindung geſetzt; vom andern Ende deſſelben f leitet ein Ableitungsrohr das Gas unter eine Glocke. Da die atmoſphäriſche Luft ſtets ein wenig Kohlenſäure enthält, und im Gaſometer ſich auch mit Waſſerdampf ſät-

tigt, ſo läßt man ſie, wenn man völlig reines Stickgas erhalten will, aus dem Gaſometer zuerſt durch das Rohr T gehen, welches voll Bimſteinſtückchen iſt, die man mit Kalilauge getränkt hat, um die Kohlenſäure zu abſorbiren; darauf muß die Luft durch ein zweites Rohr T′ hindurchſtreichen, welches mit Bimſteinſtückchen, getränkt mit concentrirter Schwefelſäure, gefüllt iſt, um allen Waſſerdampf der Luft zurückzuhalten. Das Glasrohr ef mit dem Kupfer liegt in einem kleinen langen Ofen aus Eiſenblech, worin man es einer Rothglühhitze ausſetzen kann; damit hiebei das Rohr ſeine Form möglichſt behält, umwickelt man es mit einem Blatte ſtarken Rauſchgoldes.

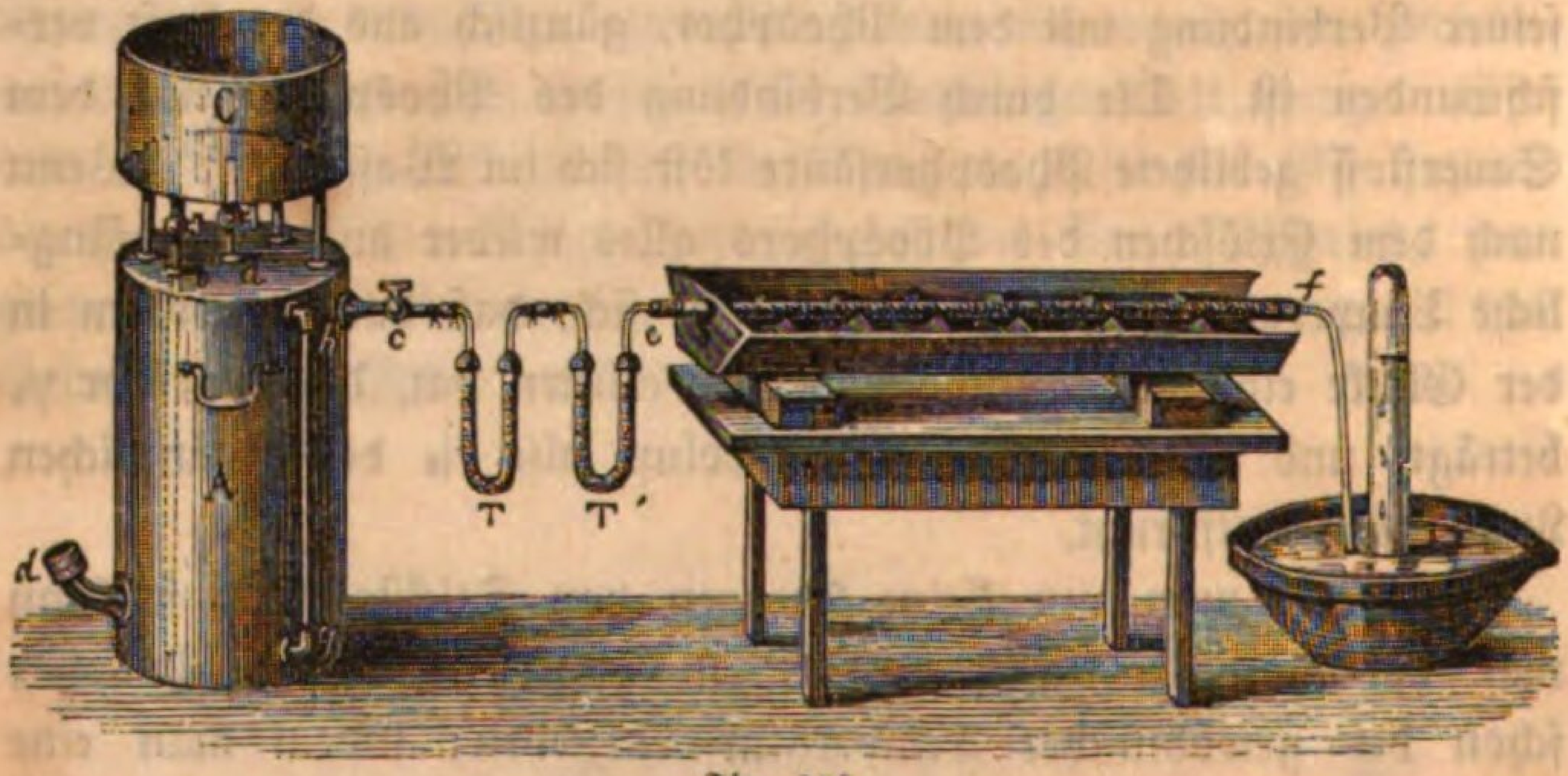


Fig. 158.

Oft bereitet man in den Laboratorien das Stickgas auf eine andere Weiſe, nach der man es gleichfalls ſehr rein erhält; nämlich durch Zerſetzung des Ammoniaks mit Chlor. Das Ammoniak iſt eine Verbindung von Stickſtoff und Waſſerſtoff; ein Theil des Ammoniaks wird durch das Chlor zerſetzt; das Chlor verbindet ſich mit dem Waſſerſtoff um Chlorwaſſerſtoffſäure zu bilden, die nun ihrerſeits ſich mit dem nicht zerſetzten Ammoniak verbindet und chlorwaſſerſtoffſaures Ammoniak bildet, welches im Waſſer gelöſt bleibt. Der frei gewordene Stickſtoff entwickelt ſich dabei gasförmig.

In Figur 159 enthält der Kolben ein Gemenge von Manganſuperoxyd und Chlorwaſſerſtoffſäure, aus welchem ſich Chlorgas entwickelt, was mittelſt eines Ableitungsrohrs in eine dreihalſige Flaſche geleitet wird, die zur Hälfte mit einer Auflöſung von

Ammoniakgas in Waſſer gefüllt iſt; es verliert darin augenblicklich ſeine grüngelbe Farbe, und es entwickelt ſich aus der Flüſſigkeit eine Menge Stickgas in kleinen Blaſen, das man auffangen

Fig. 159.

kann, wenn alle atmoſphäriſche Luft aus dem Apparate ausgetrieben iſt. Dieſer Verſuch bleibt ſo lange ganz gefahrlos, als noch ein Ueberſchuß von freiem Ammoniak in der Löſung bleibt. Setzt man aber das Einleiten von Chlorgas noch fort, nachdem bereits alles Ammoniak in chlorwaſſerſaures Ammoniak verwandelt iſt, ſo wirkt dann das Chlor auf das chlorwaſſerſtoffſaure Ammoniak und veranlaßt die Bildung eines höchſt gefährlichen Körpers, den wir ſpäter unter dem Namen: Chlorſtickſtoff näher betrachten werden. Er erſcheint in gelben ölartigen Tröpfchen; man muß mit der größten Vorſicht ſeine Entſtehung vermeiden, denn die Kraft, mit der er beim Explodiren die Gefäße zerſchmettert, iſt eine der furchtbarſten, die man kennt.

Man kann auch ſehr reines Stickgas in großer Menge erhalten, wenn man eine concentrirte wäſſrige Löſung von ſalpetrigſaurem Ammoniak in einem Kolben zum Kochen erhitzt, wo dann dies Salz in Waſſer und Stickgas zerfällt. Die Zuſammenſetzung des ſalpetrigſauren Ammoniaks wird ausgedrückt durch die Formel: $NH^3HO + NO^3$; darin ſind alſo die Elemente von 4 Aequivalenten Waſſer und 2 Aequivalenten Stickſtoff enthalten; und

wirklich entſpricht die folgende Gleichung auch dem Vorgange bei jener Zerſetzung:

$$NH^3HO + NO^3 = 4\,HO + 2N.$$

§ 93. Das Stickgas iſt ohne Farbe, Geruch und Geſchmack. Man hat es bis jetzt unter keinem Drucke und bei keiner Temperatur tropfbarflüſſig erhalten können. Seine Dichtigkeit iſt 0,9713, alſo etwas geringer, als die der Luft. Eine brennende Kerze erlöſcht in dieſem Gaſe augenblicklich. (Fig. 160.)

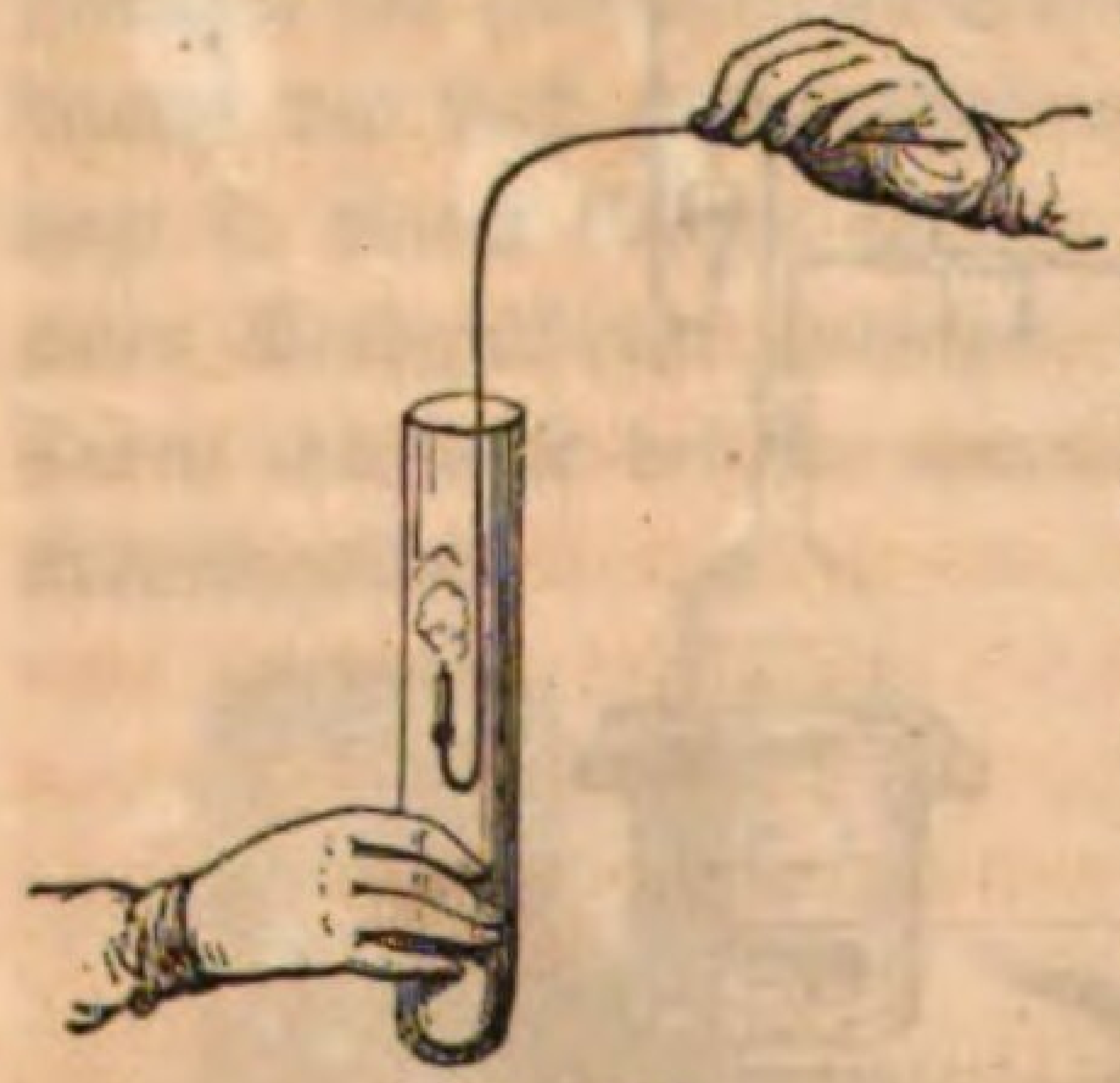


Fig. 160.

Die Thiere können im Stickgaſe nicht leben, ſie ſterben darin aus Mangel an Sauerſtoff. denn dies letztere Gas iſt für das Athmen unentbehrlich. Jene Wahrnehmung hat ſelbſt Veranlaſſung zu einer Benennung deſſelben, Azotum, gegeben (von der Verneinungspartikel α und ζωή Leben); aber poſitiv ſchädliche Einwirkung kann es auf die Organe der lebenden Weſen wohl nicht üben, da ja die Atmoſphäre zu $^4/_5$ aus Stickgas beſteht.

Das Waſſer löſt eine ſehr geringe Menge Stickgas auf, ungefähr $^{25}/_{1000}$ ſeines Volumens; oder mit anderen Worten: ein Liter Waſſer löſt 25 Cubikcentimeter Stickgas, oder ein Kilogramm Waſſer 0,031 Gr. Stickſtoff.

Die atmoſphäriſche Luft.

§ 94. Die atmoſphäriſche Luft beſteht im Weſentlichen aus einem Gemenge von Sauerſtoff und Stickſtoff, in Verhältniſſen, die ſich noch auf allen Punkten der Erdkugel als dieſelben erwieſen haben. Außer dieſen beiden Gaſen enthält ſie noch eine ſehr kleine Menge von Kohlenſäuregas und wechſelnde Mengen von Waſſerdampf. Auch von einigen anderen Gaſen oder Dünſten, die von der Zerſetzung vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen herrühren, enthält die Atmoſphäre kleine, kaum wahrnehm-

bare Mengen z. B. Ammoniak. Wir wollen nun die verſchiedenen Methoden beſchreiben, nach denen man die Zuſammenſetzung der atmoſphäriſchen Luft genau beſtimmen kann.*) Dieſe Analyſe zerfällt immer in 2 Operationen, von denen jede für ſich eine

---

*) Die Luft wurde von den Alten als eins der vier Elemente der Natur betrachtet. Unbeſtritten herrſchte dieſer Irrthum bis gegen das Ende des 18ten Jahrhunderts.

Lavoiſier bewies zuerſt auf eine ganz unumſtößliche Weiſe, daß die Luft ein Gemenge von zwei Gaſen ſei, die mit ganz verſchiedenen Eigenſchaften begabt ſind; auch gelang es ihm beinahe, die Verhältniſſe ihrer Zuſammenſetzung zu beſtimmen. Wir laſſen hier dieſen berühmten Chemiker ſelbſt den merkwürdigen Verſuch beſchreiben, durch welchen er zu dieſem Reſultate gelangte (Traité élémentaire de chimie. T. I., p. 35, 2e édition):

„Ich nahm eine Retorte, von ungefähr 36 Cubikzoll Inhalt, mit ſehr langem Halſe von 6 bis 7 Linien innerer Weite; ich bog dieſen, wie man es in Fig. 161 ſieht, in der Art, daß man ſie auf den Ofen **MN** ſtellen konnte, während das Halsende **O** ſich unter die Glocke **PQ** bringen ließ, welche in einem Queckſilberbade **RS** ſtand. In dieſe Retorte brachte ich **4** Unzen ſehr reines Queckſilber, und ließ dann, durch Saugen an einem unter die Glocke **PQ** gebrachten Saugrohr, das Queckſilber unter der Glocke bis **LL** ſteigen. Durch einen außen angeklebten Papierſtreifen bemerkte ich mit Sorgfalt dieſe Höhe, und beobachtete genau Barometer und Thermometer.

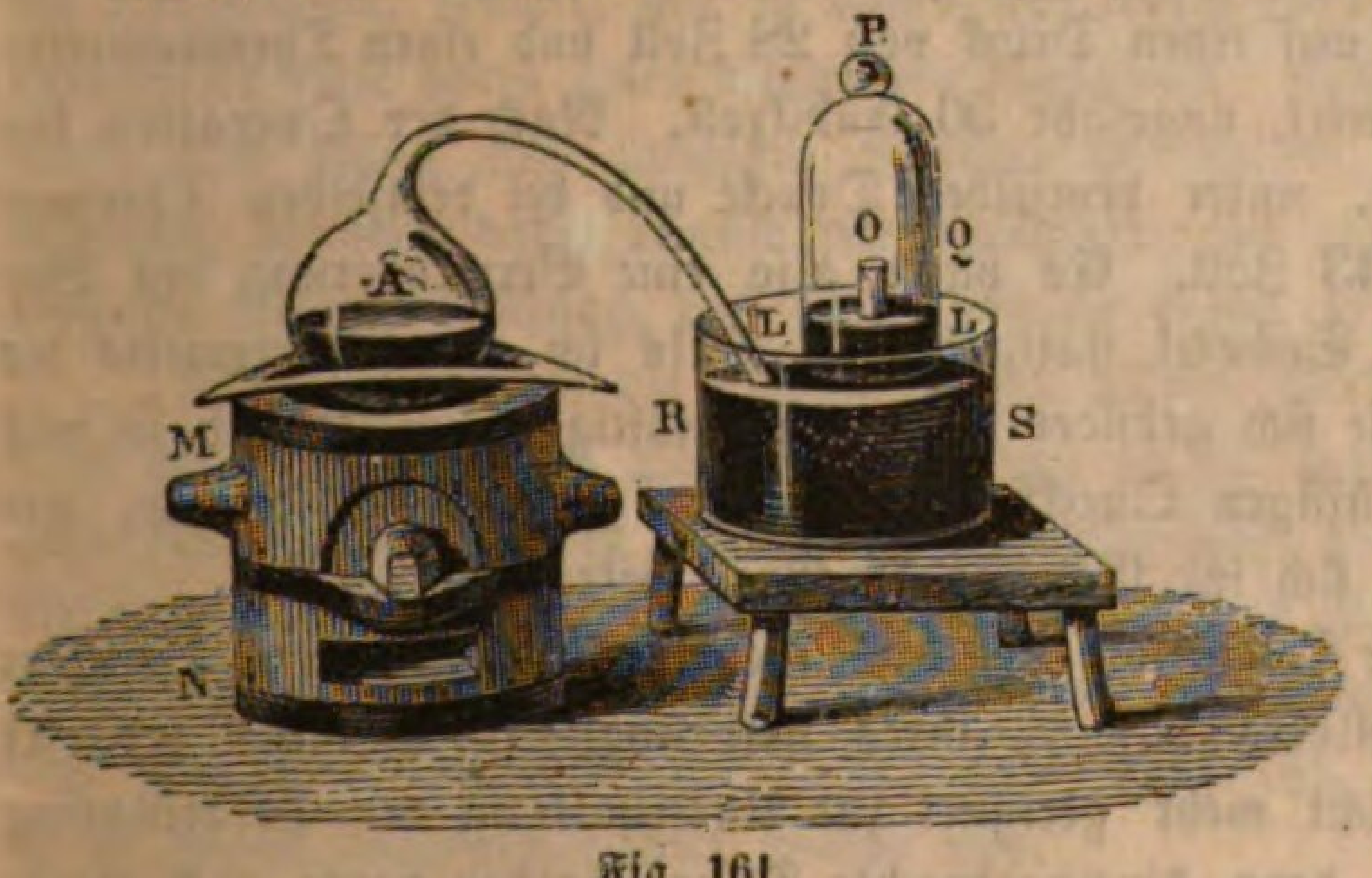


Fig. 161.

„Nach dieſen Vorbereitungen fing ich an zu feuern im Ofen **MN**, und unterhielt daſſelbe zwölf Tage lang in ſolcher Weiſe, daß das Queckſilber ſich faſt im Sieden befand.

„Am erſten Tage zeigte ſich nichts Bemerkenswerthes: das Queckſilber, obgleich nicht ſiedend, befand ſich doch in einem Zuſtande fortwährender

ganz getrennte Ausführung erfordert. Die erſte bezweckt die Menge der Kohlenſäure und des Waſſerdampfes zu beſtimmen, die zweite ermittelt das Verhältniß vom Stickgas und Sauerſtoff-

---

Verdunſtung; es bekleidete die inneren Gefäßwände mit Tröpfchen, die anfangs ſehr fein waren, doch allmählig größer wurden, bis ſie endlich, ſobald ſie eine gewiſſe Größe erreicht hatten, von ſelbſt auf den Boden des Gefäßes zurückfielen, wo ſie ſich mit dem übrigen Queckſilber vereinigten. Am zweiten Tage ſah ich die erſten kleinen rothen Theilchen auf der Oberfläche des Queckſilbers ſchwimmen, die dann vier bis fünf Tage hindurch an Zahl und Größe zunahmen, worauf dies aufhörte und keine Veränderung in ihrem Zuſtande mehr wahrzunehmen war. Da ich nach zwölf Tagen ſah, daß die Verkalkung (Oxydation) des Queckſilbers keine weiteren Fortſchritte machte, entfernte ich das Feuer und ließ die Gefäße völlig erkalten. Das Volum von Luft, welches ſowohl in der Retorte und ihrem Halſe, als auch im leeren Theile der Glocke enthalten war, betrug vor der Operation, auf einen Druck von 28 Zoll und einen Thermometerſtand von 19° reducirt, ungefähr 50 Cubikzoll. Nach der Operation betrug dies Volumen, unter demſelben Drucke und bei demſelben Thermometerſtand 42 bis 43 Zoll. Es hatte alſo eine Verminderung des Volums um faſt ein Sechstel ſtattgefunden. Als ich nun andererſeits die rothen Theilchen, die ſich gebildet hatten, ſorgfältig ſammelte und ſo viel als möglich vom flüſſigen Queckſilber, mit dem ſie getränkt waren, geſchieden hatte, fand ſich ihr Gewicht 45 Gran betragend.

„Die bei dieſer Operation zurückgebliebene Luft, welche durch die Verkalkung des Queckſilbers auf $^5/_6$ ihres urſprünglichen Volums reducirt war, zeigte ſich nicht mehr geeignet zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens; denn hineingebrachte Thiere ſtarben darin nach wenigen Augenblicken, und ein brennendes Licht erloſch darin auf der Stelle, als ob man es in Waſſer getaucht hätte.

„Andererſeits nahm ich die 45 Gran der rothen Subſtanz, die ſich während der Operation gebildet hatte, brachte ſie in eine ſehr kleine Glasretorte, an welche ein Apparat angebracht wurde, der ſich zur Aufſammlung der flüſſigen und luftförmigen Produkte, die ſich etwa ausſcheiden würden, eignete. Sobald ich angefangen hatte zu feuern, bemerkte ich, wie die rothe Subſtanz in dem Maaße, als die Hitze ſtärker wurde, an Intenſität der Farbe zunahm. Als die Retorte dem Glühen nahe war, begann eine allmählige Verminderung des Volums der rothen Subſtanz, und nach wenigen Minuten war ſie vollſtändig verſchwunden; zu gleicher

gas in der Luft, die von ihrer Kohlenſäure und von ihrem Waſſerdampfe befreit iſt.

Die Fig. 162 ſtellt den Apparat dar, mittelſt deſſen ſich die in der Atmoſphäre enthaltene Menge von Kohlenſäure und Waſſerdampf ſehr genau beſtimmen läßt.

Ein cylindriſches Gefäß V aus galvaniſirtem Eiſenblech, von 50 bis 100 Liter Inhalt, ruht auf einem Dreifuße über einem Kübel, der groß genug iſt, um alles im Gefäße V enthaltene Waſſer aufnehmen zu können. Dieſes letztere, V, endigt unten in einen

---

Zeit verdichteten ſich in dem kleinen Recipienten 41½ Gran flüſſiges Queckſilber, und unter die Glocke waren 7 bis 8 Cubikzoll eines elaſtiſchen Fluidums getreten, das ſich zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens der Thiere viel mehr eignete, als die atmoſphäriſche Luft.

„Als ich einen Theil dieſer Luft in ein Glasrohr, von einem Zoll im Durchmeſſer, brachte, und in dieſes eine brennende Wachskerze einſenkte, verbreitete dieſe darin einen blendenden Lichtglanz; Kohle, ſtatt in gewöhnlicher Luft ruhig und langſam verzehrt zu werden, brannte darin mit Flamme, praſſelte dabei ähnlich wie Phosphor, und zeigte zugleich eine ſo lebhafte Lichtentwickelung, daß ſie die Augen kaum ertragen konnten.

„Wenn man über die Vorgänge bei dieſem Verſuche nachdenkt, ſo ſieht man ein, daß das Queckſilber, indem es ſich verkalkt (oxydirt), den geſunden und reſpirabeln Theil der Luft verſchluckt; daß ferner die zurückbleibende Luft eine Art von Schwaden (mofette) iſt, unfähig die Verbrennung und das Athmen zu unterhalten. Die atmoſphäriſche Luft iſt alſo aus zwei elaſtiſchen Flüſſigkeiten zuſammengeſetzt, welche verſchiedener, ſo zu ſagen, entgegengeſetzter Natur ſind.

„Ein Beweis für dieſe wichtige Wahrheit iſt der Umſtand, daß man durch Vereinigung der beiden elaſtiſchen Flüſſigkeiten, die man getrennt erhalten hat, nämlich der 42 Zoll des nicht reſpirabeln Schwadens, und der 8 Cubikzoll reſpirabler Luft, wieder eine Luft bildet, die ganz und gar der Luft der Atmoſphäre gleicht und faſt in demſelben Grade, wie dieſe, zur Verbrennung, zur Verkalkung der Metalle, und zum Athmen für Thiere geeignet iſt.“ —

Lavoiſier ſetzt hinzu, daß das Verhältniß, was er für das reſpirable Gas bei ſeinem Verſuche gefunden habe, wahrſcheinlich ein wenig zu niedrig ſei, weil man nicht erreichen könne, daß ſich daſſelbe gänzlich mit dem Queckſilber verbinde.

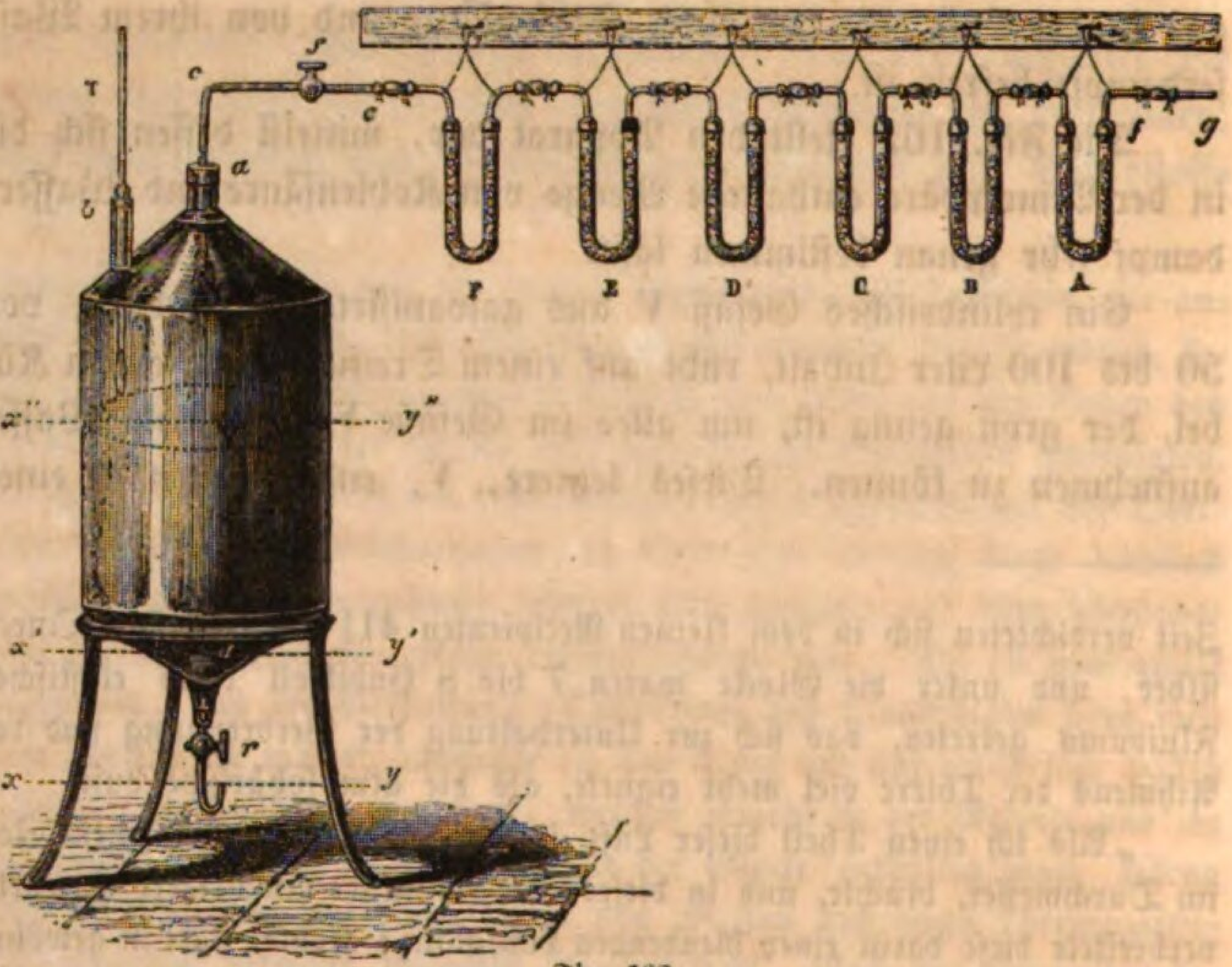


Fig. 162.

Hahn r mit einem etwa 1 Decimeter langen Rohr, welches mit ſeiner Spitze aufwärts gekrümmt iſt. Oben hat der Behälter zwei Oeffnungen a und b. In die centrale Oeffnung a befeſtigt man, mittelſt eines Metallſtöpſels und mit Wachs, luftdicht ein an beiden Enden offenes Metallrohr a d; es iſt in c umgebogen und mit dem Hahn s verſehen. In die Seitenöffnung b befeſtigt man durch einen mit Wachs überzogenen Kork ein Thermometer T, deſſen Kugel bis zur Mitte des Behälters V herabreichen muß.

Der Inhalt des Behälters V muß nun ſehr genau beſtimmt werden. Hiezu dient ein Ballon (Fig. 163) von etwa 10 Liter Inhalt, auf deſſen Hals man einen horizontalen Strich a zieht. Man füllt nun den Ballon bis zur Höhe a mit Waſſer, wägt ihn ſo, gießt darauf das Waſſer wieder aus, und giebt dem Ballon dann eine gewiſſe Zahl von Stößen, z. B. zwanzig, um die letzten Portionen Waſſer herauszubringen, die ſich dabei leichter von den Wänden losmachen, und wägt nun den Kolben wieder. Die Diffe-

Fig 163.

renz zwiſchen beiden Gewichten giebt die Waſſermenge, welche man aus dem Ballon entleert hat. Es iſt leicht zu zeigen, daß man bis auf einige Decigramme ſtets daſſelbe Gewicht P an Waſſer erhält, wenn man den Ballon mehrere Male mit Waſſer von derſelben Temperatur füllt, und ihm nach dem Ausſchütten des Waſſers dieſelbe Zahl von Stößen giebt.

Man füllt dann das Gefäß V völlig mit Waſſer bei derſelben Temperatur, ſtellt das Thermometer zurecht, ſo wie auch das Rohr ad, öffnet nun die Hähne s und r, und läßt das Waſſer ausfließen, fängt es im Ballon (Fig. 163) auf, bis ſich derſelbe bis zum bezeichneten Niveau, a, gefüllt hat. Durch Schließen des Hahns r hemmt man den weiteren Ausfluß, leert den Ballon auf dieſelbe Weiſe, wie man es bei der Beſtimmung ſeines Inhaltes machte, und ſtellt ihn von neuem unter den Hahn r, füllt ihn wieder bis a, und fährt ſo fort, bis das Gefäß V völlig leer iſt. Man findet auf dieſe Weiſe, daß der Ballon eine beſtimmte Anzahl von Malen, n mal völlig gefüllt wurde; beim letzten Male, wo er nicht mehr bis a gefüllt wurde, wägt man noch das Waſſer, was er enthält. Geſetzt nun, das Gewicht des Waſſers, welches zuletzt den Ballon nicht mehr völlig füllte, ſei p, ſo muß alſo das Gewicht der ganzen das Gefäß V erfüllenden Waſſermaſſe dargeſtellt werden durch: $nP + p$. Wenn das Waſſer eine Temperatur von $+ 4°$ beſäße, ſo würde das Gewicht $nP + p$, in Kilogrammen ausgedrückt, den Inhalt des Behälters V in Litern ausdrücken. Im Allgemeinen iſt aber anzunehmen, daß dies Waſſer irgend eine andere Temperatur t beſitzt, bei der es eine etwas geringere Dichtigkeit, als bei $+ 4°$ beſitzt; wie man dieſe Dichtigkeit δ bei irgend einer Temperatur t findet, giebt jedes Handbuch der Phyſik an. Der Inhalt des Gefäßes V in Litern wird alſo dargeſtellt werden durch

$$V = \frac{nP + p}{\delta}$$

Um die Menge der in der Luft enthaltenen Kohlenſäure zu beſtimmen, füllt man den Behälter V mit Waſſer, und befeſtigt an deſſen Oeffnung c eine Reihe von Röhren A, B, C, D, E, F. Die Röhren A, B, E, F, enthalten gröblich zerſtoßenen

und mit concentrirter Schwefelſäure getränkten Bimſtein; die Röhren C und D ſind ebenfalls mit Bimſteinſtückchen gefüllt, die man mit einer concentrirten Auflöſung von Aetzkali getränkt hat; an die Mündung des Rohrs A befeſtigt man endlich ein langes Rohr fg, welches die Luft außerhalb des Laboratoriums von daher holt, wo man die Luft analyſiren will.

Die Uförmigen Röhren mit Bimſtein, die entweder mit Schwefelſäure oder mit Kalilauge getränkt ſind, werden auf beiden Seiten mit guten Körken verſchloſſen, durch welche ſehr enge und umgebogene Glasröhren hindurchgehen, wie dies Fig. 162 zeigt. Man überzieht die Körke mit einer ſehr glatten Decke von Siegellack. Man erreicht hierdurch ſicherer einen luftdichten Verſchluß, und vermeidet, daß die Körke während des Verſuchs ihr Gewicht durch Anziehung oder Abgabe von Feuchtigkeit ändern können, da ſie durch jenen Ueberzug vor der Berührung mit der Luft geſchützt ſind. Die Verbindung der Röhren unter einander geſchieht durch Röhrchen aus Kautſchuk, die man auf die Glasröhren mittelſt ſeidener Schnüre feſt aufbindet.

Die beiden Röhren A und B hat man zuſammen gewogen, ebenſo die Röhren C, D und E. Das Rohr F braucht man nicht zu wägen; es bleibt ſtets am Apparate befeſtigt und dient nur dazu, den Zutritt von Waſſerdampf aus dem Behälter V in das Rohr E zu verhindern.

Wenn der Apparat ſo angeordnet iſt, läßt man das Waſſer des Behälters V, den man einen Aſpirator nennt, ausfließen; was aber nur ſtattfinden kann, wenn durch das Rohr ad Luftblaſen in den Behälter V eintreten. Der Ausfluß des Waſſers wird eine conſtante Geſchwindigkeit zeigen, weil er unter dem Drucke der Waſſerſäule zwiſchen dem Niveau xy der unteren Oeffnung und dem Niveau x′y′ der Mündung des Rohrs ad ſtattfindet. Das Rohr ad iſt nämlich ganz mit Luft erfüllt, und communicirt frei mit der Atmoſphäre, durch die Röhren A, B, C, D, E, F; folglich wirkt auf die ganze Schicht vom Niveau x′y′, welche durch die Mündung d geht, ein Druck, der dem der äußeren Atmoſphäre gleich iſt. In der Ebene xy iſt der Druck, welcher das Waſſer zum Ausfließen zu bringen ſtrebt, gleich der

Summe des Druckes der Atmoſphäre und des Druckes der Waſſerſäule, die zwiſchen den Niveaus xy und x′y′ liegt. Der Druck, welcher dem Ausfließen des Waſſers entgegenwirkt, iſt der der äußeren Atmoſphäre; folglich muß das Waſſer unter dem von der Waſſerſäule zwiſchen x′y′ und xy hervorgebrachten Drucke ausfließen, und der Strom wird, bei conſtanter Oeffnung des Hahns r, um ſo raſcher ſein, je höher die zwiſchen xy und x′y′ liegende Waſſerſäule iſt.

Da der Ausfluß des Waſſers, nur unter dem Drucke der zwiſchen xy und x′y′ liegenden Säule ſtattfindet, ſo muß er durchaus conſtant bleiben, ſo lange das Niveau des Waſſers im Behälter V über der Ebene x′y′ ſteht. Anders verhält es ſich aber mit dem Eintritte der Luft, der in der That in dem Grade beſchleunigt wird, als das Niveau des Waſſers in dem Behälter V ſinkt. Nehmen wir an, dies Niveau ſei bis in die Ebene x″y″ geſunken, und der Druck in der Ebene x′y′ ſei der der äußeren Atmoſphäre. Dieſer letztere hält in irgend einem Augenblicke der Spannkraft des Gaſes, welches ſich im oberen Theile des Behälters V befindet, und noch dazu dem Gewichte der flüſſigen Säule zwiſchen den Ebenen des Niveau x″y″ und x′y′, das Gleichgewicht. Nehmen wir den Behälter als vollkommen cylindriſch an, ſo wird die Luftmenge, die während einer Minute in den Apparat eintritt, in dem Verhältniſſe, wie das Waſſer, wegen des conſtanten Ausfluſſes der Flüſſigkeit, regelmäßig ſinkt, ſtets größer werden; denn die Luft muß nicht allein den durch Ausfluß des Waſſers entſtandenen, ſtets gleich großen, leeren Raum ausfüllen, ſondern ſie muß durch ihr Eindringen auch beſtändig die Spannkraft der innern Luft vermehren, ſo daß dieſe Kraft, vereinigt mit dem Drucke der flüſſigen Säule zwiſchen den Ebenen x″y″ und x′y′, der fortwährend geringer wird, dem Drucke der äußeren Atmoſphäre, der im Niveau x′y′ ſtattfindet, das Gleichgewicht halten kann.

Die abſolute Regelmäßigkeit des Luftſtromes der durch unſeren Apparat geht, iſt nicht unentbehrlich für das Gelingen des Verſuchs, der uns eben jetzt beſchäftigt; wir mußten indeſſen die Aufmerkſamkeit doch einmal auf dieſen Punkt richten, weil jene

völlige Regelmäßigkeit für andere Verſuche erfordert wird, und es alſo zweckmäßig iſt, darauf hin zu weiſen, daß dieſelbe bei der eben beſchriebenen Anordnung nicht erreicht werden kann.

Die äußere Luft ſtreicht alſo vor ihrem Eintritte in den Behälter V, durch die Reihen der Röhren A, B, C, D, E, F. In den beiden Röhren A und B ſetzt ſie ihre Feuchtigkeit ab, in C und D ihre Kohlenſäure. Da nun aber das Gas, bei ſeinem Eintritte in dieſe Röhren C und D völlig trocken iſt, ſo nimmt es aus der Auflöſung des Aetzkali eine merkliche Menge Waſſer auf; um dieſes letztere wieder zu binden, läßt man die Luft von D aus, durch das gewogene und mit ſchwefelſäurehaltigem Bimſtein gefüllte Rohr E gehen.

Sobald ſich der Aspirator völlig entleert hat, notirt man die Höhe H des Barometers und die Temperatur t des Thermometers T. Man bindet die Uförmigen Röhren los und wägt nun wieder einerſeits zuſammen die Röhren A und B, andererſeits zuſammen die Röhren C, D und E. Die Gewichtszunahme von A und B giebt die Menge von Waſſer, und die Gewichtszunahme von C, D und E die Menge der Kohlenſäure in der atmoſphäriſchen Luft an, die den Apparat durchſtrichen hat. Es bleibt nun noch übrig, das Gewicht dieſer Luft zu beſtimmen nach den Ergebniſſen des Verſuchs.

Das Volumen der den Aspirator erfüllenden Luft iſt V; aber dieſe Luft iſt bei der Temperatur t mit Waſſerdampf geſättigt. Wir wollen mit f das Maximum der Spannkraft des Waſſerdampfs bezeichnen. Die Spannkraft der trockenen Luft, die in den Apparat eintrat, iſt H — f; die Menge der in unſeren Apparat eingetretenen Luft iſt alſo eine ſolche, daß ſie, nach völliger Abſcheidung des Waſſerdampfes und ihrer Kohlenſäure, bei einer Temperatur t, und unter einem Drucke H — f, ein Volum V annimmt. Das Gewicht P dieſer getrockneten und kohlenſäurefreien Luft iſt alſo:

$$P = V \,.\, 1{,}2937 \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}003665 \,.\, t} \,.\, \frac{H - f}{0{,}760}.$$

Nehmen wir an, das Gewicht der gefundenen Kohlenſäure ſei p, und das des Waſſerdampfes p′, ſo werden wir aus unſerem Verſuche natürlich ſchließen, daß eine Gewichtsmenge P + p + p′ von atmoſphäriſcher Luft, in dem Zuſtande, worin wir ſie analyſirt

haben, p Kohlenſäure und p′ Waſſerdampf enthält, und man wird, mittelſt einer einfachen Proportion, die Mengen von Kohlenſäure und Waſſer, welche in 100 Theilen dieſer atmoſphäriſchen Luft enthalten ſind, berechnen können.

Es iſt hierbei wichtig, daß man in die Röhren den Bimſtein nur in groben Bruchſtücken einfüllt, die mit der betreffenden Flüſſigkeit, Schwefelſäure oder Kalilöſung nur ſo ſtark getränkt ſind, daß ſie keine Flüſſigkeit in den unteren Theil des U förmigen Rohrs abfließen und ſich dort ſammeln laſſen. Die äußere Luft muß durch die ganze Röhrenleitung völlig frei und ungehindert hindurchſtreichen; weil ohne dieſes am Ende des Verſuches die den Aspirator V erfüllende Luft eine bemerklich geringere Spannkraft als die äußere Luft haben könnte.

Wir haben die Spitze des Anſatzrohrs am Ende des Hahnes r nach oben umgebogen, damit am Ende des Ausfließens der gebogene Theil mit Waſſer gefüllt bleibt, und keine Luft durch den Hahn r in den Behälter V dringen kann.

Der Verſuch hat ergeben, daß die freie atmoſphäriſche Luft einen Gehalt von Kohlenſäure zeigt, welcher zwiſchen 4 — 6 Zehntauſendtel wechſelt. Die Menge des Waſſerdampfs in ihr wechſelt zwiſchen weiten Grenzen, je nach der Temperatur und nach ihrem Sättigungsgrade.

§ 96. Wir wollen uns jetzt die Luft von ihrer Kohlenſäure, ſo wie von ihrem Waſſerdampfe, befreit denken, und nun ſehen, wie man dazu gelangt, die Verhältniſſe zwiſchen dem Sauerſtoffgas und Stickgas, was ſie enthält, zu beſtimmen. Es giebt verſchiedene Verfahrungsarten, durch die man dazu gelangt. Die vollkommenſten von dieſen wollen wir beſchreiben.

Verſchiedene Subſtanzen abſorbiren den Sauerſtoff der Luft ſchon bei gewöhnlicher Temperatur. Es wird alſo zur Ausführung der Analyſe der Luft genügen ein gewiſſes Volum Luft in eine getheilte Glocke zu bringen, dies Volumen unter beſtimmten Verhältniſſen ſehr genau zu meſſen, die den Sauerſtoff abſorbirende Subſtanz hineinzubringen und in der Glocke ſo lange zu laſſen, bis das Gasvolum keine wahrnehmbare Verminderung mehr zeigt; das übrig

gebliebene Volum, welches reines Stickgas ſein muß, wird dann wiederum mit großer Genauigkeit gemeſſen.

Von den abſorbirenden Subſtanzen iſt der Phosphor die geeignetſte zu dieſem Zwecke. Der Verſuch wird in folgender Art ausgeführt:

Man ſchmilzt den Phosphor unter Waſſer, und gießt ihn, ſtets unter Waſſer von etwa 40°, in eine Kugelform. Man ſteckt in die Höhlung der Form, wenn der Phosphor noch flüſſig iſt, einen an ſeinem Ende ringförmig zuſammengedrehten Platindraht, und taucht nun die Form in kaltes Waſſer, worin nun der Phosphor erſtarrt. So erhält man eine kleine Phosphorkugel, feſtſitzend am Ende des Platindrahtes.

Man läßt in einen graduirten Cylinder, der über Queckſilber ſteht, ein gewiſſes Volum Luft eintreten und mißt dieſes ſorgfältig. Die inneren Wände des Cylinders müſſen noch ein wenig feucht ſein, obgleich man ſie vorher mit feinem Fließpapier ſo weit abgetrocknet hatte, daß man keine Tropfen mehr an denſelben hängen ſah. Die zur Analyſe beſtimmte Luft wird durch das Waſſer, welches noch an den Wänden des Cylinders haftet, mit Waſſerdampf geſättigt. Wir wollen mit t die äußere Temperatur bezeichnen, mit H die Höhe des Barometers, mit f die Spannkraft des Waſſerdampfs bei der Temperatur t, die man in einer kleinen dieſem Werke angehängten Tabelle finden wird.

Das beobachtete Volum V des Gaſes würde, wenn es trocken wäre, bei einer Temperatur von 0° und unter einem Drucke von 0,760 Meter, ſein:

$$V.\frac{1}{1+0{,}003665\,.\,t}.\frac{H-f}{0{,}760}.$$

Man führt jetzt die Phosphorkugel in das Gas ein (Fig. 164), was vermittelſt des Platindrahtes, an dem ſie befeſtigt iſt, leicht zu machen iſt, und läßt ſie ſo lange in dem Gaſe, bis dieſes nicht mehr an Volum abnimmt. Hiezu bedarf es ziemlich langer Zeit, oft mehr als 24 Stunden. Schneller geht die Abſorption vor ſich, wenn man den Cylinder in die Sonne ſtellt. Wenn nichts mehr abſorbirt wird, ſo zieht man die Phosphorkugel wieder aus

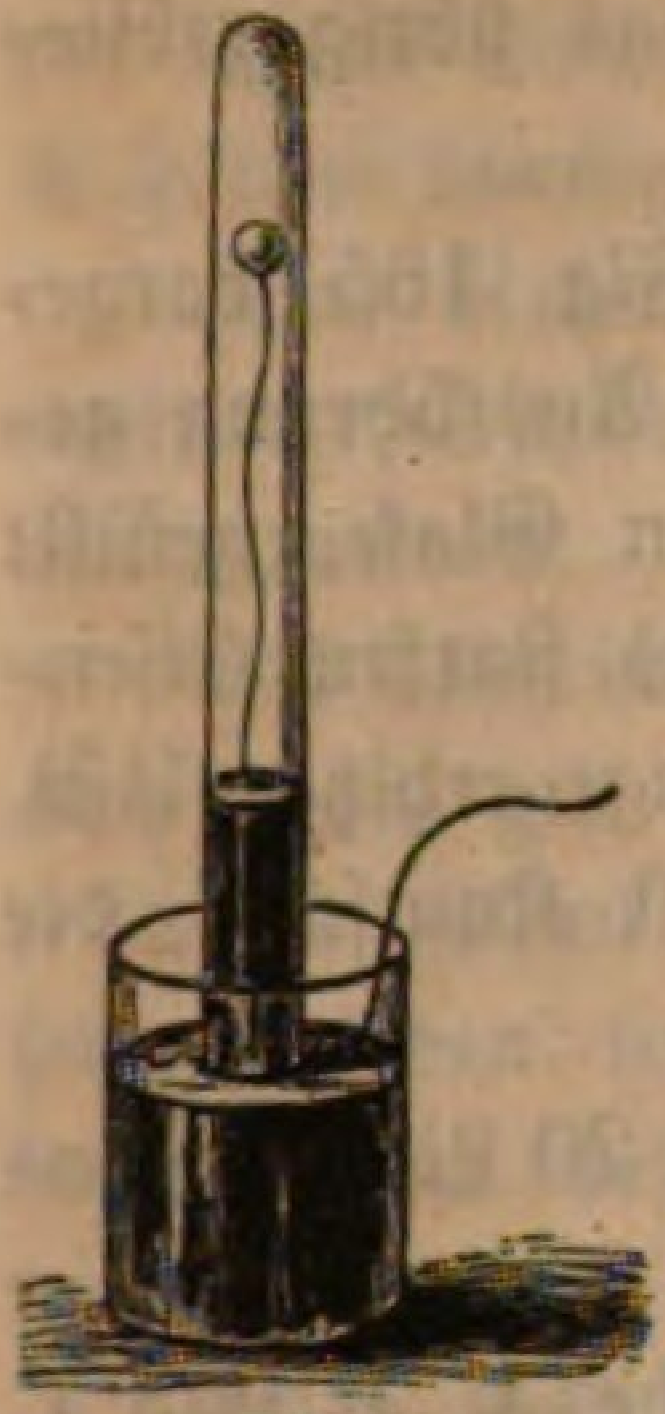


Fig. 164.

der Glocke, und mißt wieder das Volum des zurückbleibenden Gaſes, nachdem es die Temperatur t' der umgebenden Luft angenommen hat. Nehmen wir an, das jetzt gefundene Volumen ſei V' unter dem Barometerdrucke H', und die Spannkraft des Waſſerdampfs bei Sättigung des Gaſes in der Temperatur t' ſei f', ſo iſt das von dieſem Gaſe eingenommene Volum, nach Entfernung ihrer Feuchtigkeit, bei einer Temperatur von 0° und unter dem Normaldrucke von 0,760 m:

$$V' \cdot \frac{1}{1 + 0{,}003665 \cdot t'} \cdot \frac{H' - f'}{0{,}760}.$$

Dies iſt alſo das Volum Stickgas, welches in einem Volum $V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}003665 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{0{,}760}$ trockner, kohlenſäurefreier, atmoſphäriſcher Luft enthalten iſt, woraus man unmittelbar die Volume von Stickgas und Sauerſtoffgas ableitet, die in 100 Theilen atmoſphäriſcher Luft enthalten ſind.

Man kann zur Analyſe der Luft auch andere Subſtanzen anwenden, die bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerſtoff nicht abſorbiren, ſich aber bei höheren Temperaturen mit dieſem Körper energiſch verbinden. Der Verſuch läßt ſich ſelbſt ſo einrichten, daß

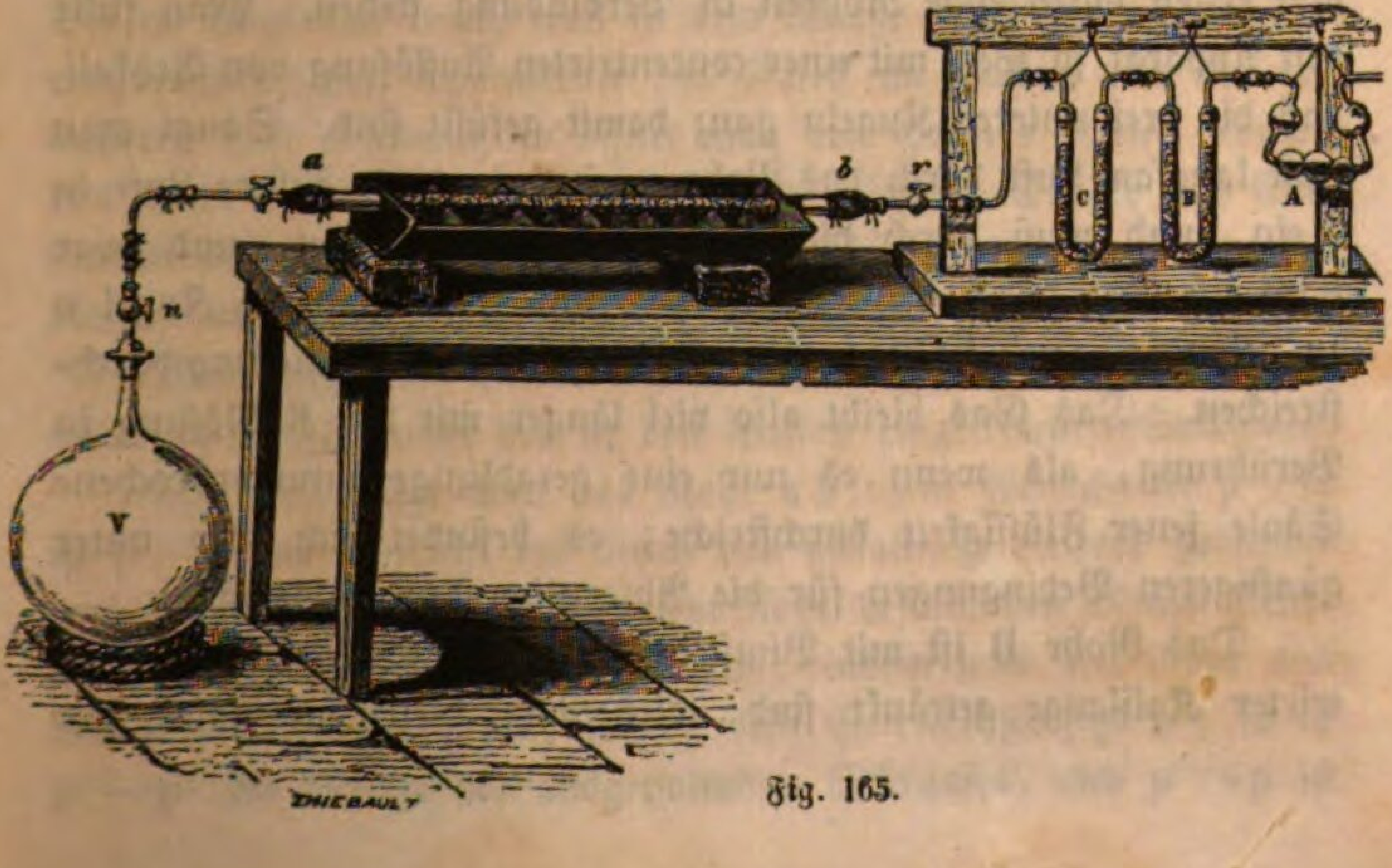


Fig. 165.

man gleichzeitig den gebundenen Sauerſtoff und das übrig gebliebene Stickgas beſtimmen und wägen kann.

Man bedient ſich zu dieſem Zwecke des in Fig. 165 dargeſtellten Apparates, der große Genauigkeit in der Ausführung geſtattet: a b iſt ein Rohr aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe, gefüllt mit metalliſchem Kupfer, in einem langen Ofen aus ſtarkem Eiſenblech ſo liegend, daß es ſich in ſeiner ganzen Länge erhitzen läßt. An beiden Enden des Rohrs befeſtigt man, mittelſt Kautſchuk, die Röhren mit Hähnen r und s.

Das Ende a des Rohrs wird mit einem etwa 20 Liter faſſenden Ballon in Verbindung geſetzt, letzterer iſt mit einem Hahne u verſehen; das Ende b ſteht mit der Apparatenreihe A, B und C in Verbindung. Der Apparat A dient zur Abſorption der Kohlenſäure der Luft; er iſt in Fig. 166 größer dargeſtellt. Dieſer Apparat, den man nach dem ausgezeichneten Chemiker, welcher dieſe ſinnreiche Anordnung erdachte, den Liebig'ſchen Kali-Apparat, oder auch wohl den Liebig'ſchen Kugelapparat nennt, beſteht aus drei Kugeln b, c, d, die ſich auf derſelben Achſe befinden, und aus zwei Kugeln a, e, in einer höher liegenden Ebene, die mit den drei erſten durch enge Röhren in Verbindung ſtehen.

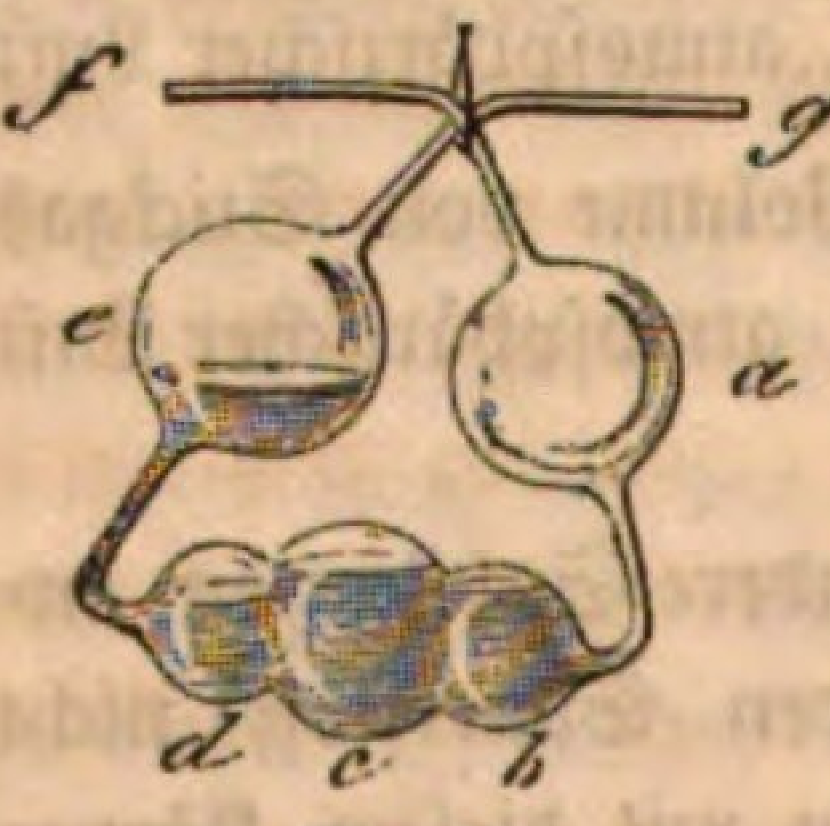


Fig. 166.

Man füllt den Apparat ſo weit mit einer concentrirten Auflöſung von Aetzkali, daß die drei unteren Kugeln ganz damit gefüllt ſind. Saugt man nun langſam Luft durch das Rohr g, ſo dringt die äußere Luft in f ein, und muß durch die Kalilöſung hindurchgehen, und zwar nach einander durch die Kugeln b, c und d; um in die Kugel e zu gelangen, muß ſie noch eine andere Säule von Kalilöſung durchſtreichen. Das Gas bleibt alſo viel länger mit der Kalilöſung in Berührung, als wenn es nur eine geradlinige ununterbrochene Säule jener Flüſſigkeit durchſtriche; es befindet ſich alſo unter günſtigeren Bedingungen für die Abſorption der Kohlenſäure.

Das Rohr B iſt mit Bimſteinſtücken gefüllt, die mit concentrirter Kalilauge getränkt ſind; dies Rohr dient zur Abſorption

der letzten Spuren von Kohlenſäure, die etwa durch den Apparat A hätten durchgehen können.

Das Rohr C iſt mit Bimſteinſtückchen gefüllt, die mit concentrirter Schwefelſäure getränkt ſind; es bezweckt die Luft völlig auszutrocknen.

Iſt dies im Stande, ſo macht man das Rohr a b, mit dem Kupfer, ſo gut als möglich luftleer und ſchließt die beiden Hähne r und s. Man wägt das luftleere Rohr; ſein gefundenes Gewicht ſei p. Eben ſo macht man den Ballon V ſo gut als möglich luftleer und beſtimmt ſein Gewicht, was wir mit P bezeichnen wollen.

Man ſtellt nun den Apparat zuſammen, erhitzt das Rohr a b bis zum Rothglühen, und öffnet den Hahn s. Die äußere Luft dringt nun durch die Röhren A, B, C, wo ſie von ihrer Kohlenſäure und ihrem Waſſerdampfe befreit wird, in das Rohr a b, wo das erhitzte metalliſche Kupfer ihr den Sauerſtoff entzieht, ſo daß nur Stickgas übrig bleibt. Jetzt öffnet man den Hahn u des Ballons und, ſehr wenig, den Hahn r, ſo daß das Gas ſehr langſam in den Ballon V eindringt. Die Schnelligkeit, mit der die Luft eingeſogen wird, läßt ſich leicht beurtheilen nach den Blaſen, die durch den Kaliapparat A hindurch gehen; ſie müſſen langſam eine nach der andern durchgehen. Wenn der Durchgang der Blaſen langſamer wird, was in dem Maaße eintritt, wie die Differenz zwiſchen der Spannkraft des Gaſes im Ballon und der der äußeren Luft abnimmt, ſo öffnet man den Hahn r weiter. Gegen das Ende der Operation wird er ganz geöffnet. Sobald das Einſaugen aufhört, ſchließt man die drei Hähne s, r, u, entfernt die Kohlen und nimmt den Apparat auseinander.

Man wägt den Ballon V; ſein Gewicht ſei P′, ſo iſt P′—P natürlich das Gewicht des in den Ballon eingetretenen Stickgaſes.

Ebenfalls wägt man das Rohr a b; ſein Gewicht ſei p′, ſo iſt p′—p das Gewicht des durch das metalliſche Kupfer gebundenen Sauerſtoffs und der in dieſem Rohr befindlichen Menge Stickgas; dieſe letztere findet man leicht, indem man das Rohr von neuem luftleer macht und wägt; ſein Gewicht ſei jetzt p″, ſo iſt p′—p″ die Menge des ausgepumpten Stickgaſes, und p″—p iſt

das Gewicht des Sauerſtoffs, der vom metalliſchen Kupfer gebunden iſt. Wir finden alſo als Endreſultat eine Gewichtsmenge von

$$\text{Stickſtoff} = (P'-P) + (p'-p'')$$
$$\text{und von Sauerſtoff} = p''-p.$$

Das hiervon gebildete Geſammtgewicht der von Kohlenſäure befreiten trocknen Luft wird dargeſtellt durch:

$$(P'-P) + (p'-p'') + (p''-p) = (P'-P) + (p'-p).$$

Es wird alſo leicht durch eine Proportion zu beſtimmen ſein, welche Gewichtsmengen von Stickſtoff und Sauerſtoff in 100 Theilen der atmoſphäriſchen Luft enthalten ſind. Auch läßt ſich die Zuſammenſetzung der Luft nach Volumen leicht davon ableiten.

§ 97. Die Wägung des Ballons V erfordert einige beſondere Vorſichtsmaaßregeln, wenn man völlig genaue Reſultate erzielt. Man nimmt die Wägung natürlich in der Luft vor; nun iſt bekannt, daß ein Körper, der in eine Flüſſigkeit getaucht wird, von ſeinem Gewichte einen Theil verliert, der dem Gewichte der von ihm verdrängten Flüſſigkeit gleich iſt. Das Volum der verdrängten Luft iſt bei beiden Wägungen daſſelbe; die Differenz $P'-P$ würde dadurch alſo nicht afficirt werden, und würde genau das Gewicht des in den Ballon getretenen Stickgaſes geben. Hat aber die Luft zwiſchen beiden Wägungen eine Aenderung erlitten, in Folge von Veränderungen der Temperatur oder des Barometerdruckes, ſo wird das Gewicht der verdrängten Luft bei beiden Wägungen nicht daſſelbe ſein, und die Differenz $P'-P$ ſtellt dann nicht mehr genau das Gewicht des in den Ballon eingetretenen Stickgaſes dar. Es iſt ſchwierig, in paſſender Weiſe die Correction zu berechnen, die man an dem gefundenen Werthe von $P'-P$ anzubringen hat; man kann aber ſo verfahren, daß man dieſe Fehlerquelle ganz vermeidet.

Gläſerne Ballons, ſo wie überhaupt voluminöſe Apparate, müſſen ſo gewogen werden, daß man ſie vermittelſt eines Metallſtäbchens an einem unter den Wagſchalen befeſtigten Haken aufhängt (Fig. 167). Anſtatt nun den unter der einen Schale aufgehängten Ballon mit gewöhnlichen Gewichten, die man auf die

zweite Schale legt, zu tariren, muß man mit einem zweiten luftdicht verſchloſſenen Ballon tariren, der genau daſſelbe äußere Volum beſitzt, wie der erſte. Man hängt den zweiten Ballon unter die andere Wagſchale, ſo daß er in derſelben Luftſchicht ſchwebt, wie der erſte. Da die beiden Ballons das gleiche Volum Luft verdrängen, ſo müſſen alle Veränderungen, die etwa zwiſchen den zwei Wägungen in Bezug auf die Luft vor ſich gehen können, beide Ballons auf dieſelbe Weiſe afficiren; die Differenz, P′—P, welche ſich aus den beiden Wägungen des Ballons, vor und nach dem Verſuche ergiebt, wird alſo ganz unabhängig von ſolchen Veränderungen bleiben.

Es bleibt uns nun noch zu zeigen übrig, wie man ſich zwei Ballons verſchafft, die genau daſſelbe Volum Luft verdrängen.

Zu dieſem Zwecke beſtimmt man zuerſt ſehr ſorgfältig das Luftvolumen, welches der Ballon A, der zum Verſuche dienen ſoll, verdrängt; dies geſchieht auf folgende Weiſe: man füllt dieſen

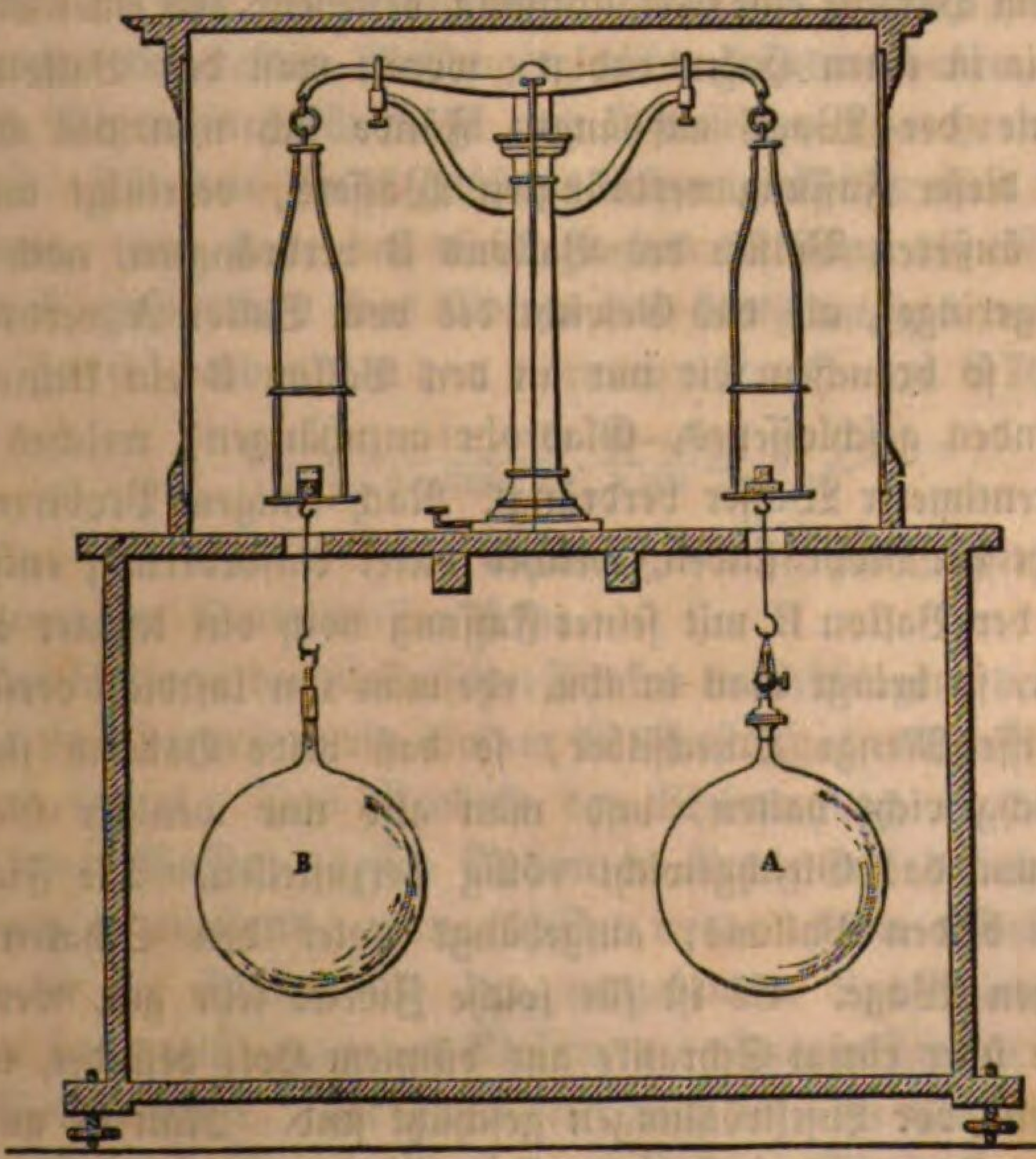


Fig. 167.

Ballon vollſtändig mit Waſſer, und wägt ihn, eingeſenkt in Waſſer von genau derſelben Temperatur, wie das, womit er gefüllt iſt. Das ſcheinbare Gewicht des mit Waſſer gefüllten Ballons iſt unbedeutend genug, um unter den Schalen der Wage beſtimmt werden zu können. Man wägt hierauf den wohl abgetrockneten, gefüllten Ballon in der Luft, wozu man ſich einer ſtarken gewöhnlichen Wage bedient, die hiezu ausreicht, wenn ſie nur das Gewicht, bis auf einen Gramm genau, zu beſtimmen erlaubt. Die Differenz zwiſchen beiden Wägungen giebt natürlich das Gewicht des durch das äußere Volum des Ballons verdrängten Waſſers.

Man ſucht nun einen zweiten Ballon B aus, welcher nahezu von demſelben Inhalt iſt, wie der Ballon A, und beſtimmt das Gewicht des von ſeinem äußeren Volum verdrängten Waſſers. Geſetzt, das äußere Volum des zweiten Ballons ſei ein wenig kleiner gefunden als das des erſten, mit Inbegriff ſeiner Faſſung nebſt Hahn, ſo kitten wir auf den Hals des Ballons B mit gewöhnlichem Harzkitt eine Metallfaſſung, beſtehend aus einer Meſſinghülſe, die in einen Haken endigt, woran man den Ballon unter der Schale der Wage aufhängt. Fände ſich nun das Gewicht des von dieſer Faſſung verdrängten Waſſers, vereinigt mit dem des vom äußeren Volum des Ballons B verdrängten, noch um n Gramm geringer, als das Gewicht des vom Ballon A verdrängten Waſſers, ſo brauchen wir nur an den Ballon B ein kleines, an beiden Enden geſchloſſenes, Glasrohr anzuhängen, welches genau n Cubikcentimeter Waſſer verdrängt. Nach einigem Probiren wird man leicht ein Rohr finden, welches dieſer Anforderung entſpricht.

Iſt der Ballon B mit ſeiner Faſſung noch viel leichter als der Ballon A, ſo bringt man in ihn, ehe man ihn luftdicht verſchließt, eine gewiſſe Menge Queckſilber, ſo daß beide Ballons ſich faſt das Gleichgewicht halten, und man alſo nur weniger Gewichte bedarf, um das Gleichgewicht völlig herzuſtellen. Die Fig. 167 zeigt die beiden Ballons, aufgehängt unter den Schalen einer Fortin'ſchen Wage. Es iſt für ſolche Zwecke ſehr gut, wenn ſich die Wage über einem Schranke aus dünnem Holz befindet, in dem die Ballons vor Luftſtrömungen geſchützt ſind. Man iſt auf dieſe Weiſe viel ſicherer, daß ſie beide in Luftſchichten von gleicher Tem-

peratur ſchweben, und nicht auf ungleiche Weiſe durch die Nähe des Experimentirenden afficirt werden. Uebrigens kann man die Schwingungen der Wage auch in einiger Entfernung mit einem Fernrohr beobachten.

§ 98. Die Analyſe der atmoſphäriſchen Luft läßt ſich auch mit dem Eudiometer ſehr genau ausführen.

In das Eudiometer, deſſen naſſe Wände nur abgewiſcht ſind, bringt man ein gewiſſes Volum V atmoſphäriſche Luft; die Temperatur iſt t, der Barometerdruck H, und die Spannkraft des Waſſerdampfs der bei der Temperatur t geſättigten Luft iſt f. Das Volum der trocknen Luft wird alſo bei 0° und unter einem Drucke von 0,760ᵐ ſein:

$$V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}003665 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{0{,}760} = V_0.$$

Jetzt läßt man zu dieſer Luft ein Volum Waſſerſtoffgas, ein wenig kleiner als das der Luft, hinzutreten; das Geſammtvolum des Gaſes iſt jetzt V′; Temperatur und Druck werden ſich in der Zwiſchenzeit der beiden Meſſungen nicht geändert haben, ſo daß man im Allgemeinen für t, H und f dieſelben Werthe wiederfinden wird. Für den Zweck größerer Allgemeinheit wollen wir aber annehmen, man habe bei dieſer zweiten Meſſung die Werthe t′, H′ und f′ gefunden. Das Volum des Gasgemenges würde alſo trocken, bei 0° und unter dem normalen Drucke von 0,760ᵐ ſein

$$V' \cdot \frac{1}{1 + 0{,}003665 \cdot t'} \cdot \frac{H' - f'}{0{,}760} = V'_0.$$

$V'_0 - V_0$ wird alſo das Volum des trocknen Waſſerſtoffgaſes unter normalen Verhältniſſen ſein.

Man läßt nun den elektriſchen Funken durchſchlagen; der Sauerſtoff der Luft verbrennt ein Volum Waſſerſtoffgas, doppelt ſo groß als ſein eigenes. Das Produkt der Verbrennung verdichtet ſich als flüſſiges Waſſer, deſſen Volum in Bezug auf das der Gaſe, aus denen es entſtand, vernachläſſigt werden kann. Sobald das Eudiometer die Temperatur der umgebenden Luft wieder angenommen hat, mißt man das Volum des Gasrückſtandes. Geſetzt deſſen Volum ſei V″, der Barometerdruck H″, die Temperatur t″, und die Spannkraft des Waſſerdampfs, bei Sättigung in einer

Temperatur t″, ſei f″, ſo iſt das Volum des trocknen Gasgemenges, bei 0° und unter dem Normaldrucke von 0,760m:

$$V''.\frac{1}{1+0{,}003665.t''}.\frac{H''-f''}{0{,}760}=V''_0.$$

$V'_0 - V''_0$ iſt alſo das Volum des trocknen Sauerſtoff- und Waſſerſtoff-Gaſes, unter normalen Verhältniſſen, die ſich mit einander verbunden haben. Von dieſem iſt demnach

$\frac{V'_0-V''_0}{3}$ das Volum des Sauerſtoffs,

$2\,\frac{V'_0-V''_0}{3}$ das Volum des Waſſerſtoffs.

Hieraus ſchließen wir, daß ein Volum V_0 atmoſphäriſcher Luft enthält ein Volum $\frac{V'_0-V''_0}{3}$ Sauerſtoff und ein Volum $V_0 - \frac{V'_0-V''_0}{3}$ Stickſtoff.

Die eudiometriſche Analyſe der Luft, mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt, giebt ſehr genaue Reſultate. Verlangt man indeſſen ſehr große Genauigkeit, ſo iſt es zweckmäßig, ein Eudiometer von beſonderer Conſtruction anzuwenden, deſſen wir ſchon am Schluß des § 83 erwähnt haben, von dem wir aber erſt ſpäter bei der Analyſe zuſammengeſetzter und gemiſchter Gaſe eine Beſchreibung geben werden.

Es hat ſich nach einer großen Zahl von Analyſen gezeigt, daß die atmoſphäriſche Luft im Mittel enthält nach dem Volum:

Sauerſtoff	20,90
Stickſtoff	79,10
	100,00

oder nach dem Gewicht:

Sauerſtoff	23,10
Stickſtoff	76,90
	100,00.

Die Luft ſehr weit entlegener Gegenden und in ſehr verſchiedenen Höhen der Atmoſphäre aufgefangen, hat in ihrer Zuſammenſetzung nur unmerkliche Abweichungen gezeigt.

Es iſt ſehr leicht an Localitäten, wo man die Zuſammenſetzung der Luft kennen lernen will, ein kleines Volum derſelben aufzuſammeln. Man braucht hiezu nur einige an beiden Enden ausgezogene Glasröhren vorzubereiten, die etwa 30 — 40 Cubikcentimeter faſſen. An der Stelle, von der man die Luft analyſiren will, bläſt man in dieſe Röhren mit einem Blaſebalg, und ſchließt dann die ausgezogenen Spitzen über einer Weingeiſtlampe oder Wachskerze. Die in dieſen Röhren enthaltene Luft hält ſich beliebig lange unverändert, und kann ſpäter im Laboratorium eudiometriſch analyſirt werden.

§ 99. Die große Beſtändigkeit, die ſich in der Zuſammenſetzung der Luft zeigt, hat einige Chemiker verleitet, die atmoſphäriſche Luft nicht wie ein Gemenge von zwei Gaſen, von Sauerſtoff und Stickſtoff, ſondern als eine chemiſche Verbindung von beiden zu betrachten. Wir wollen gleich die wichtigſten Gründe anführen, wodurch das Irrthümliche einer ſolchen Anſicht bewieſen und dagegen dargethan wird, daß Sauerſtoffgas und Stickgas in der atmoſphäriſchen Luft nur ganz einfach gemengt ſind.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß ſich zwei Gaſe ſtets nach einfachen Volumverhältniſſen verbinden. Nun iſt das einfache Verhältniß, was ſich am meiſten der Zuſammenſetzung nähert, welche die direkten Analyſen für die atmoſphäriſche Luft ergeben haben, folgendes:

$\frac{1}{5}$ Sauerſtoff	oder Sauerſtoff . . .	20,00
$\frac{4}{5}$ Stickſtoff	oder Stickſtoff	80,00
		100,00.

Dieſe Zahlen weichen aber viel zu viel von den Reſultaten der Analyſe ab, als daß man die Differenzen als Verſuchsfehler anſehen dürfte; auch können wir dieſe Differenzen um ſo weniger als zufällig und unweſentlich betrachten, weil die verſchiedenſten Methoden für die Analyſe der Luft ſtets zu demſelben Reſultate geführt haben.

Wenn ſich zwei Gaſe verbinden, ſo findet dieſe Verbindung ſtets unter Wärme-Entwickelung ſtatt; wenn wir Sauerſtoffgas und Stickgas miſchen, ſo zeigt ſich keine wahrnehmbare Aenderung

der Temperatur; miſcht man dieſe beiden Gaſe in dem Verhältniſſe, wie ſie in der Luft enthalten ſind, ſo erhält man ein Gasgemenge, was in allen Beziehungen mit unſerer atmoſphäriſchen Luft völlig identiſch iſt.

Den überzeugendſten Beweis dafür, daß die atmoſphäriſche Luft nur ein Gemenge von Sauerſtoffgas und Stickgas iſt, liefert aber das Verhalten der atmoſphäriſchen Luft gegen Waſſer. Wir ſahen oben (§ 81), daß das Waſſer, nach längerer Berührung mit der Luft, ſtets eine gewiſſe Menge Gas in Auflöſung enthält, auch haben wir das Verfahren beſchrieben, nach dem man dies Gas abſcheiden und aufſammeln kann. Iſt die atmoſphäriſche Luft eine Verbindung von Stickgas und Sauerſtoffgas, ſo müſſen die gelöſten Gaſe dieſelbe Zuſammenſetzung zeigen, wie die atmoſphäriſche Luft; alſo muß ſich in 100 Volumen des gelöſten Gaſes finden:

Sauerſtoff 20,90
Stickſtoff 79,10

Iſt aber die Luft nur ein einfaches Gemenge beider Gaſe, ſo muß das aufgelöſte Gasgemenge eine Zuſammenſetzung zeigen, die verſchieden iſt von der der Atmoſphäre; denn die Auflöslichkeit der beiden Gaſe iſt verſchieden; es läßt ſich die Zuſammenſetzung des gelöſten Gaſes ſogar voraus berechnen, nach der oben angegebenen Regel (§ 81).

Wir wollen, um die Sache einfacher darzuſtellen, annehmen, die Luft beſtände zu $\frac{1}{5}$ aus Sauerſtoffgas und zu $\frac{4}{5}$ aus Stickgas; der Auflöslichkeitsbruch iſt für Sauerſtoffgas $\frac{1}{n'}$ und für Stickgas $\frac{1}{n}$; beide Gaſe müſſen ſich alſo im Waſſer in Löſung finden, nach den Verhältniſſen

$\frac{1}{5} \cdot \frac{1}{n'}$ Sauerſtoff,
$\frac{4}{5} \cdot \frac{1}{n}$ Stickſtoff;

da nun $\frac{1}{n'} = 0{,}046$ und $\frac{1}{n} = 0{,}025$ iſt, ſo müſſen wir im aufgelöſten Gaſe haben:

Sauerſtoff	$\frac{1}{5} \cdot 0{,}046$	0,0092	31,5
Stickſtoff	$\frac{4}{5} \cdot 0{,}025$	0,0200	68,5
		0,0292	100,0.

Die direkte Analyſe des aus dem Waſſer erhaltenen Gasgemenges hat nun gezeigt, daß dies Gas enthält:

Sauerſtoff	32,0
Stickſtoff	68,0
	100,0.

Dies Reſultat ſtimmt, ſo gut man es nur verlangen kann, mit der berechneten Zuſammenſetzung, abgeleitet aus dem Geſetze der Auflöslichkeit der Gaſe, wenn man dabei die Luft als ein Gemenge von Sauerſtoffgas und Stickgas betrachtet.

Verbindungen des Stickſtoffs mit Sauerſtoff.

§ 100. Wir kennen bis jetzt fünf beſtimmte Verbindungen des Stickſtoffs mit Sauerſtoff:

1. Stickſtofforydul;
2. Stickſtofforyd;
3. Salpetrige Säure;
4. Unterſalpeterſäure;
5. Salpeterſäure.

Die Sauerſtoff-Mengen, welche ſich in dieſen fünf Verbindungen mit derſelben Menge Stickſtoff verbunden haben, verhalten ſich zu einander, wie die Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Wir geben dieſen Verbindungen alſo folgende Formeln:

1. Stickſtofforydul. . . . . NO;
2. Stickſtofforyd. . . . . . . NO^2;
3. Salpetrige Säure . . . . NO^3;
4. Unterſalpeterſäure. . . . NO^4;
5. Salpeterſäure. . . . . . . NO^5.

Zwei von dieſen Verbindungen ſind Säuren, nämlich die Salpeterſäure und die ſalpetrige Säure; die drei anderen Verbindungen ſtellen indifferente Körper dar. Da wir uns der Salpeterſäure zur Darſtellung aller übrigen Sauerſtoffverbindungen des Stickſtoffs bedienen, ſo iſt es zweckmäßig, uns mit dieſer zuerſt bekannt zu machen.

Salpeterſäure. NO^5.

§ 101. Man bereitet die Salpeterſäure dadurch, daß man Salpeter oder ſalpeterſaures Kali mit concentrirter Schwefelſäure erhitzt. Die Salpeterſäure iſt eine ſchwächere und flüchtigere Säure als die Schwefelſäure; ſie wird aus ihrer Verbindung mit dem Kali abgeſchieden und deſtillirt über. Da das ſalpeterſaure Kali auch Salpeter (nitrum) heißt, ſo bildete man danach früher den Namen der Säure: Salpeterſäure (acidum nitricum). Obgleich dieſer Name den Regeln für die chemiſche Namenbildung keineswegs entſpricht, ſo iſt er doch allgemein gebräuchlich.

Die Salpeterſäure iſt bisher noch nicht waſſerfrei dargeſtellt; die concentrirteſte Säure enthält noch 14 Procent Waſſer; ihre Dichtigkeit iſt dann 1,522 und ihr Siedepunkt 86°. Setzt man dieſer Säure eine kleine Menge Waſſer zu und unterwirft dann das Gemenge der Deſtillation, ſo enthalten die zuerſt übergehenden Portionen mehr wirkliche Säure als die in der Retorte zurückbleibende Flüſſigkeit. Verfolgt man den Gang eines in die ſiedende Flüſſigkeit tauchenden Thermometers, ſo ſieht man dieſes beſtändig ſteigen bis auf 123°. Von nun an bleibt das Thermometer ſtationär, und die überdeſtillirende Flüſſigkeit zeigt eine conſtante Zuſammenſetzung; ſie enthält 40 Procent Waſſer.

Wenn man dagegen viel Waſſer zu der concentrirteſten Säure zuſetzt und dies neue Gemiſch in einer tubulirten Retorte deſtillirt, ſo wird ein in der ſiedenden Flüſſigkeit befindliches Thermometer anfangs etwa 100° zeigen, allmählig ſteigt der Siedepunkt bis auf 123°, dieſer Stand bleibt ſtationär bis zum Ende der Deſtillation. Die zuerſt übergegangenen Portionen ſind faſt reines Waſſer, die folgenden enthalten eine größere Menge von Säure, ſo daß ſich die in der Retorte zurückbleibende Flüſſigkeit ſtets mehr concentrirt, bis ſie noch 40 Procent Waſſer enthält. Nun hat die Erfahrung bewieſen, daß alle homogenen Verbindungen, die ſich beim Sieden nicht zerſetzen, unter dem gleichen Drucke einen conſtanten Siedepunkt beſitzen. Wenn eine Flüſſigkeit, wie obige, während des ganzen Verlaufs der Deſtillation unter gleichbleibendem Drucke denſelben Siedepunkt zeigt, ſo betrachtet man ſie als

homogen, und ſagt: es iſt eine Verbindung nach feſten Verhältniſſen. Die ſaure Flüſſigkeit, die aus 60 Procent waſſerfreier Salpeterſäure und 40 Procent Waſſer beſteht, zeigt alſo den Charakter einer Verbindung nach feſten Verhältniſſen. Die Dichtigkeit dieſer Säure iſt 1,42.

Man nennt dieſe beiden Verbindungen der waſſerfreien Salpeterſäure mit Waſſer: Hydrate dieſer Säure. Im erſten Hydrate derſelben, welches 14 Procent Waſſer enthält, iſt das Verhältniß des Sauerſtoffs im Waſſer zum Verhältniß des Sauerſtoffs in der waſſerfreien Säure, wie 1 : 5; die Formel dieſes erſten Hydrates iſt alſo:

$$NO^5 + HO.$$

Im zweiten Hydrate, mit 40 Procent Waſſer, verhält ſich der Sauerſtoff im Waſſer zum Sauerſtoff der waſſerfreien Säure, wie 4 : 5; die Formel des zweiten Hydrates iſt alſo:

$$NO^5 + 4HO.$$

§ 102. Das erſte Hydrat, $NO^5 + HO$, gefriert bei $-50°$. Im reinen Zuſtande iſt es farblos; unter dem Einfluſſe des Lichts wird es aber raſch verändert und gelb gefärbt. Hiebei bringt das Licht eine Zerſetzung der Salpeterſäure hervor, und zwar in freiwerdenden Sauerſtoff und in Unterſalpeterſäure, NO^4, welche in der unzerſetzten Säure aufgelöſt bleibt. Das erſte Hydrat der Salpeterſäure, $NO^5 + HO$, iſt alſo eine ſehr wenig beſtändige Verbindung; auch durch Wärme wird ſie ſehr leicht zerſetzt, ſo daß eine ſehr merkliche Menge von ihr zerſetzt wird, wenn man ſie mehrere Male nach einander deſtillirt. Leitet man ihre Dämpfe durch ein ſtark erhitztes Porcellanrohr, ſo zerſetzt ſich die Säure vollſtändig in Sauerſtoffgas und in Stickgas. War das Rohr nicht ſo ſtark erhitzt, ſo ſind die Zerſetzungsprodukte Sauerſtoffgas und Unterſalpeterſäure.

Wenn man verſucht dieſer Säure, $NO^5 + HO$, ihr Waſſer zu entziehen, ſo zerfällt ſie in Sauerſtoff und ſalpetrige Säure; dies tritt ein, wenn man ſie mit ihrem vierfachen Gewichte von concentrirter Schwefelſäure deſtillirt, oder mit waſſerfreier Phos-

phorſäure; beide Säuren haben eine ſehr große Verwandtſchaft zum Waſſer.

Die Salpeterſäure $NO^5 + HO$ hat eine entſchiedene Verwandtſchaft zum Waſſer; wenn man dieſes mit der Säure miſcht, ſo erwärmt ſie ſich, auch raucht ſie an feuchter Luft. Dieſe letztere Eigenſchaft hat für dieſes Hydrat die Benennung: rauchende Salpeterſäure veranlaßt. Dies Rauchen iſt darin begründet, daß das erſte Salpeterſäurehydrat $NO^5 + HO$ eine größere Tenſion ſeines Dampfes zeigt, als Salpeterſäure mit größerem Waſſergehalte. Davon iſt die Folge, daß, wenn die Dämpfe des erſten Hydrates in feuchte Luft gelangt ſind und ſich hier mit einer neuen Menge von Waſſer verbunden haben, die nun gebildete waſſerreichere Säure ſich nicht mehr gänzlich als unſichtbares Gas in der Luft erhalten kann, ſondern in merklicher Menge in Geſtalt eines Nebels ſich niederſchlägt.

Das zweite Hydrat $NO^5 + 4HO$ iſt viel beſtändiger als das erſte; es zerſetzt ſich weder unter dem alleinigen Einfluſſe des Lichts, noch bei wiederholten Deſtillationen. Deſtillirt man es mit ungefähr ſeinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelſäure, ſo kann man ihm $^3/_4$ ſeines Waſſers entziehen und es deſtillirt dann das erſte Hydrat $NO^5 + HO$ über. Man hat hiebei aber einen großen Ueberſchuß von Schwefelſäure zu vermeiden, weil dieſer eine bedeutende Menge Salpeterſäure zerſetzen würde.

§ 103. Die Salpeterſäure wird von ſehr vielen Subſtanzen leicht zerſetzt, wobei ſie an dieſe einen Theil ihres Sauerſtoffs abgiebt. Kohle, Schwefel zerſetzen ſie in der Siedehitze; viele Metalle ſchon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie iſt ein energiſches Oxydationsmittel, was man in den Laboratorien täglich gebraucht.

Da die höchſt concentrirte Salpeterſäure viel weniger beſtändig iſt, als die verdünntere Säure, ſo iſt zu erwarten, daß ihre oxydirende Wirkung viel energiſcher iſt. Bei den meiſten Subſtanzen iſt dies auch wirklich der Fall; ſo werden Schwefel, Phosphor, Kohle vom erſten Hydrat viel heftiger angegriffen, als von verdünnter Säure. Bei mehreren Metallen zeigt ſich aber das Gegentheil; ſo werden Eiſen, Zinn von einer wenig verdünnten Salpeterſäure lebhaft angegriffen, während die höchſt concentrirte

Säure keine Einwirkung auf dieſelbe erkennen läßt; ſobald man nun hiezu eine gewiſſe Menge Waſſer bringt, wird die Einwirkung gleich ſehr lebhaft.

Die Salpeterſäure zerſtört die meiſten animaliſchen Subſtanzen; die Haut färbt ſie gelb; auch die Wolle nimmt eine gelbe Farbe an bei Berührung mit dieſer Säure. Man hat dieſe Eigenſchaft in der Färberei benutzt.

§ 104. Stickſtoff und Sauerſtoff können ſich unter dem Einfluſſe des elektriſchen Funkens mit einander verbinden, und ſo Salpeterſäure bilden; es muß dabei Waſſer gegenwärtig ſein; noch mehr befördert wird deren Bildung durch die gleichzeitige Gegenwart des Waſſers und einer ſtarken Baſis. Um dies zu zeigen, ſtellt man ein Uförmig gebogenes Rohr (Fig. 168) mit Queckſilber gefüllt, mit ſeinen beiden offenen Enden in zwei getrennte Glasſchalen mit Queckſilber. Man läßt dann in den oberen Theil des Rohrs eine gewiſſe Menge Luft und ein wenig Kalilöſung eintreten, und ſetzt das Queckſilber in der einen Schale mit der Scheibe der Elektriſirmaſchine in leitende Verbindung, während man das Queckſilber in der anderen Schale durch eine eiſerne Kette mit dem Boden in leitende Verbindung bringt. Durch fortgeſetztes Drehen der Maſchine läßt man ſo eine Reihe elektriſcher Funken durch die Luft im Rohr überſpringen, wodurch die Verbindung des Stickſtoffs mit dem Sauerſtoff bewirkt wird. Nachdem viele Funken übergeſprungen ſind, findet man wirklich in der alkaliſchen Löſung eine gewiſſe Menge ſalpeterſaures Kali.

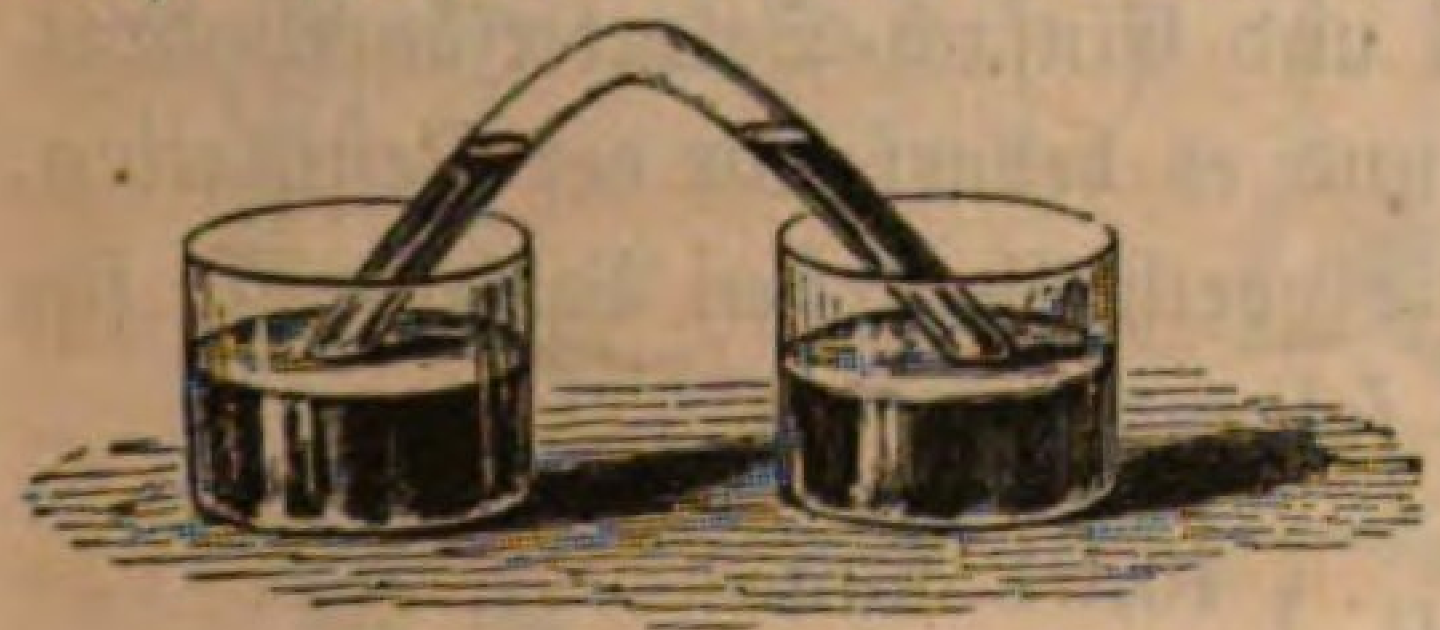


Fig. 168.

§ 105. Wir ſagten oben, daß man die Salpeterſäure durch Deſtillation von Salpeter mit concentrirter Schwefelſäure darſtellt. Es treten bei dieſer Bereitung verſchiedene Umſtände auf, die unſere Beachtung erfordern.

Das Kali bildet mit der Schwefelſäure zwei verſchiedene Verbindungen, eine neutrale und eine ſaure, von denen die letztere doppelt ſo viel Schwefelſäure enthält, als die erſte. Die neutrale Verbindung iſt waſſerfrei, ſie hat die Formel $KO + SO^3$; die

ſaure Verbindung enthält dagegen eine beſtimmte Menge Waſſer gebunden, die ſie unter 200° nicht verliert; ihre Formel iſt $KO + 2SO^3 + HO$, was man ſo ſchreibt: $\begin{pmatrix} KO + SO^3 \\ HO + SO^3 \end{pmatrix}$; man betrachtet ſie in dieſem letzteren Falle als ein Doppelſalz, was durch Verbindung des neutralen ſchwefelſauren Kali ($KO + SO^3$) mit ſchwefelſaurem Waſſer ($HO + SO^3$) gebildet wird.

Setzt man einem Aequivalent Salpeter ($KO + NO^5$) zwei Aequivalente Einfach-Schwefelſäurehydrat $2(SO^3 + HO)$ zu, ſo kann ſich bilden $\begin{pmatrix} KO + SO^3 \\ HO + SO^3 \end{pmatrix}$ und $NO^5 + HO$ oder $(HO + NO^5)$, alſo zweifach ſchwefelſaures Kali und Einfach-Salpeterſäurehydrat. Dies findet auch wirklich ſtatt, und es bedarf nur der Deſtillation, um dieſe Säure zu iſoliren. Die vortheilhafteſten Verhältniſſe für das Gelingen dieſer Arbeit ſind folgende:

100 ſalpeterſaures Kali	46,61 Kali 53,39 Salpeterſäure
96,8 Schwefelſäure ...	79,1 Schwefelſäure 17,7 Waſſer;

hieraus erhält man: 62,29 Einfach-Salpeterſäurehydrat.

Setzt man auf 1 Aequivalent ſalpeterſaures Kali ($KO + NO^5$) nur 1 Aequivalent concentrirte Schwefelſäure ($HO + SO^3$) zu, ſo wird der Vorgang viel verwickelter; in dieſem Falle zerſetzt ſich nur ½ Aequivalent ſalpeterſaures Kali und giebt ½ Aequivalent Einfach-Salpeterſäurehydrat $\frac{1}{2}(HO + NO^5)$, welches überdeſtillirt, und in der Retorte bleibt, außer ½ Aequivalent ſalpeterſaures Kali noch ½ Aequivalent ſaures ſchwefelſaures Kali $\frac{1}{2}\begin{pmatrix} KOSO^3 \\ HOSO^3 \end{pmatrix}$. Steigert man dann die Temperatur, ſo beginnt die Einwirkung des ſauren ſchwefelſauren Kali auf das unzerſetzte ſalpeterſaure Kali. Es bildet ſich jetzt neutrales ſchwefelſaures Kali, und folglich wird ½ Aequivalent Einfach-Salpeterſäurehydrat frei; aber die Temperatur, bei welcher die Säure frei wird, genügt auch ſchon, um ſie zu zerſetzen, ſo daß man nur gelbrothe Dämpfe, doch keine Salpeterſäure erhält.

In den Laboratorien bereitet man die rauchende Salpeterſäure, indem man gleiche Theile Salpeter und concentrirte Schwefelſäure in eine Glasretorte bringt, wobei zu bemerken iſt, daß man die Säure durch einen Trichter mit ſehr langem Rohr (Fig. 169) in die Retorte eingießen muß, damit durchaus keine Schwefelſäure an die Wände des Retortenhalſes kommt, weil ohne dieſe Vorſicht

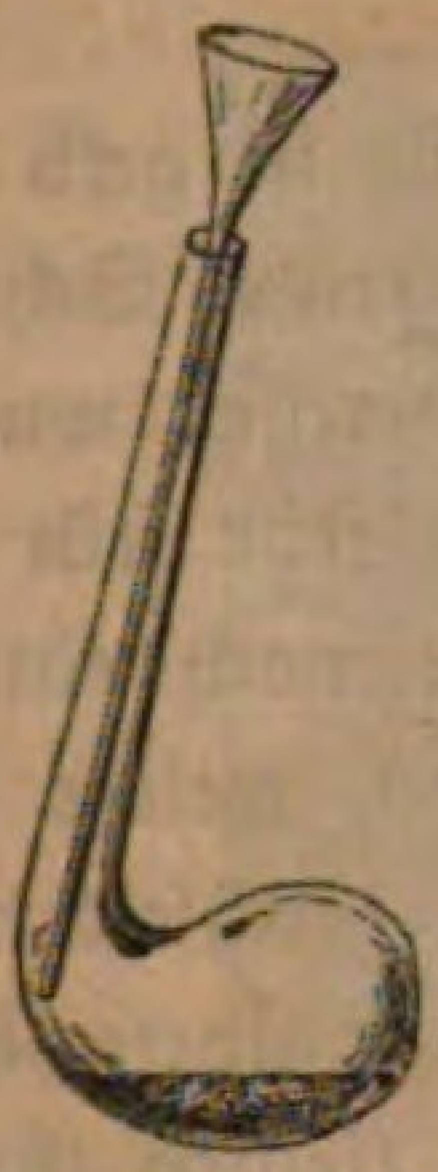


Fig. 169.

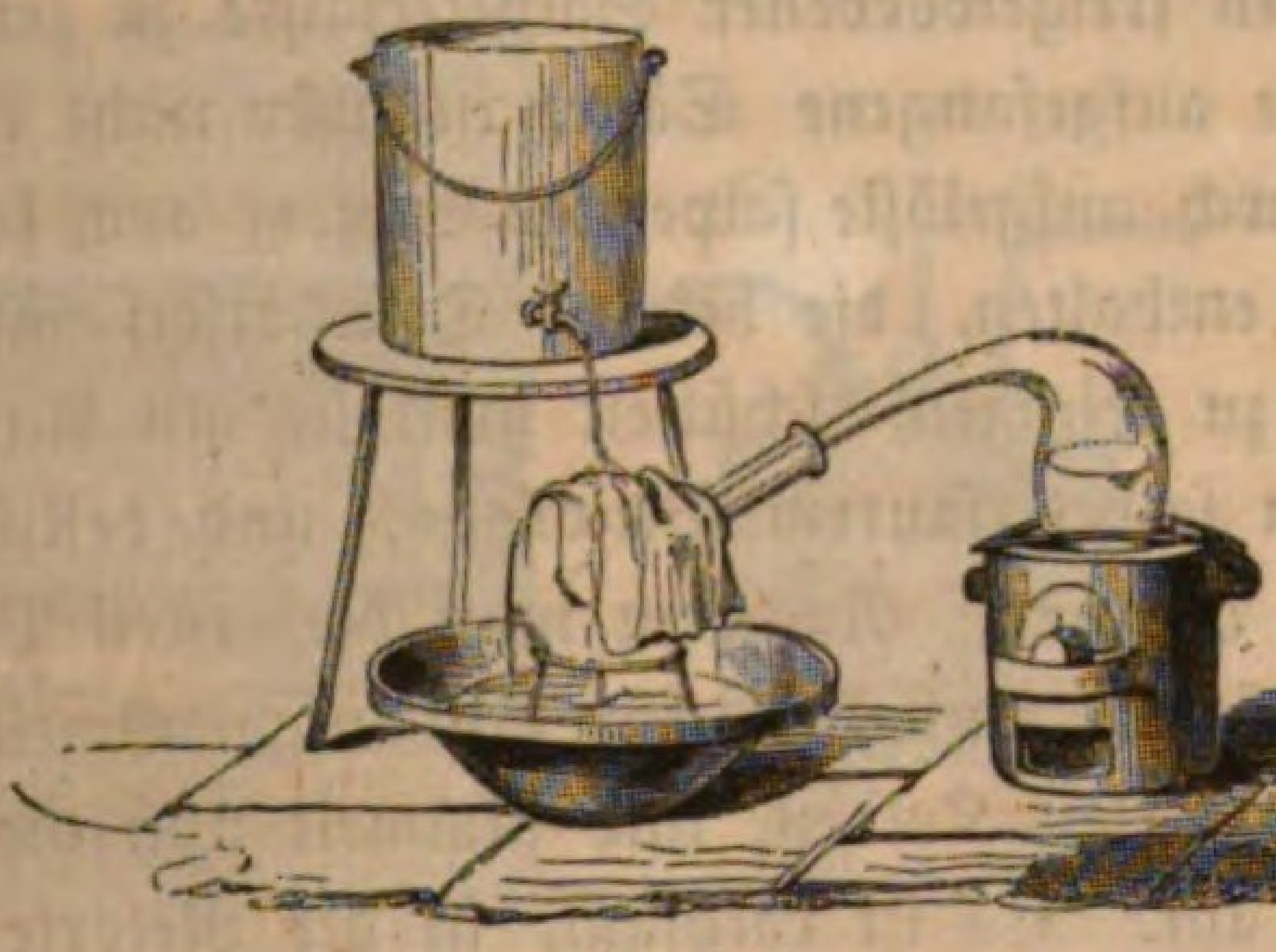


Fig. 170.

die deſtillirte Salpeterſäure durch Schwefelſäure verunreinigt werden würde. Den Hals der Retorte läßt man in einen Kolben (Fig. 170) münden, den man durch einen ununterbrochenen Strahl fließenden Waſſers kalt erhält. Körke darf man am ganzen Apparat nicht anbringen, weil die concentrirte Salpeterſäure den Kork ſehr ſtark angreift; er kann ſich im Dampfe der concentrirten Säure ſogar entzünden.

Im Anfange der Einwirkung bilden ſich gelbrothe Dämpfe, die von der Zerſetzung der erſten Portionen freigewordener Säure herrühren. Dieſe Portionen der Salpeterſäure kommen nothwendig mit einer großen Menge concentrirter Schwefelſäure in Berührung, die noch nicht auf den Salpeter gewirkt hat; ſie müſſen ſich alſo nach dem, was wir bereits früher geſehen haben, in Sauerſtoffgas und ſalpetrige Dämpfe zerlegen. Bei zweckmäßiger Leitung des Feuers deſtillirt die größte Menge der Salpeterſäure unzerſetzt über. Das Erſcheinen von ſtarken gelbrothen Dämpfen in der Retorte zeigt, daß die Operation beendigt iſt; man muß dann mit der Deſtillation aufhören und das im vorgelegten Kolben condenſirte Deſtillat wegnehmen. Dieſe neue Erſcheinung von ſalpetrigen

Dämpfen iſt leicht zu erklären. Faſt alles ſalpeterſaure Kali iſt bereits zerſetzt; ſoll die Schwefelſäure auch noch auf die letzten Portionen dieſes Salzes wirken, ſo iſt erforderlich, daß der Inhalt der Retorte eine gewiſſe Flüſſigkeit annimmt; dies tritt aber erſt ein, wenn man die Temperatur bedeutend erhöht hat; dieſe Temperatur iſt dann aber jedenfalls genügend, um auch die letzten Portionen freigewordener Salpeterſäure zu zerſetzen.

Die aufgefangene Säure iſt aber nicht rein; ſie iſt gelb gefärbt durch aufgelöſte ſalpetrige Säure; auch kann ſie etwas Schwefelſäure enthalten, die bei der Deſtillation mit übergeriſſen wurde. Um ſie zu reinigen, ſchüttelt man ſie mit ein wenig ſehr fein geriebenem ſalpeterſaurem Bleioxyde, und deſtillirt ſie noch einmal aus der Retorte. Nachdem man die erſten Portionen, welche ſalpetrige Säure enthalten, für ſich aufgeſammelt hat, wechſelt man den vorgelegten Kolben, und ſammelt nun die reine Salpeterſäure für ſich auf. Es iſt rathſam, in der Retorte einen kleinen Rückſtand an Flüſſigkeit zurückzulaſſen; die letzten Portionen des Deſtillates könnten ſonſt kleine Menge ſalpetrige Säure enthalten, herrührend von der Zerſetzung von etwas Salpeterſäure-Dämpfen an den nicht von Flüſſigkeit benetzten Wänden der Retorte, die ſich ſo ſehr ſtark erhitzen können.

In Fabriken erſetzt man die Glasretorten durch gußeiſerne Cylinder (Fig. 171 u. 172), mit platten Deckeln auf beiden Enden, die durch Riegelſchluß darauf feſtgehalten werden. Zwei ſolche Cylinder liegen neben einander in demſelben Feuerungsraum, ſo daß die zwei Deckel jedes Cylinders gerade in der Ebene der verticalen Wände des Ofens liegen. Der vordere Deckel hat nach oben eine Oeffnung d, in der ſich ein etwas aufwärts gerichteter Vorſtoß befindet, worin ein Ableitungsrohr befeſtigt iſt, um die Dämpfe in den erſten irdenen dreihalſigen Ballon zu leiten. Zwei

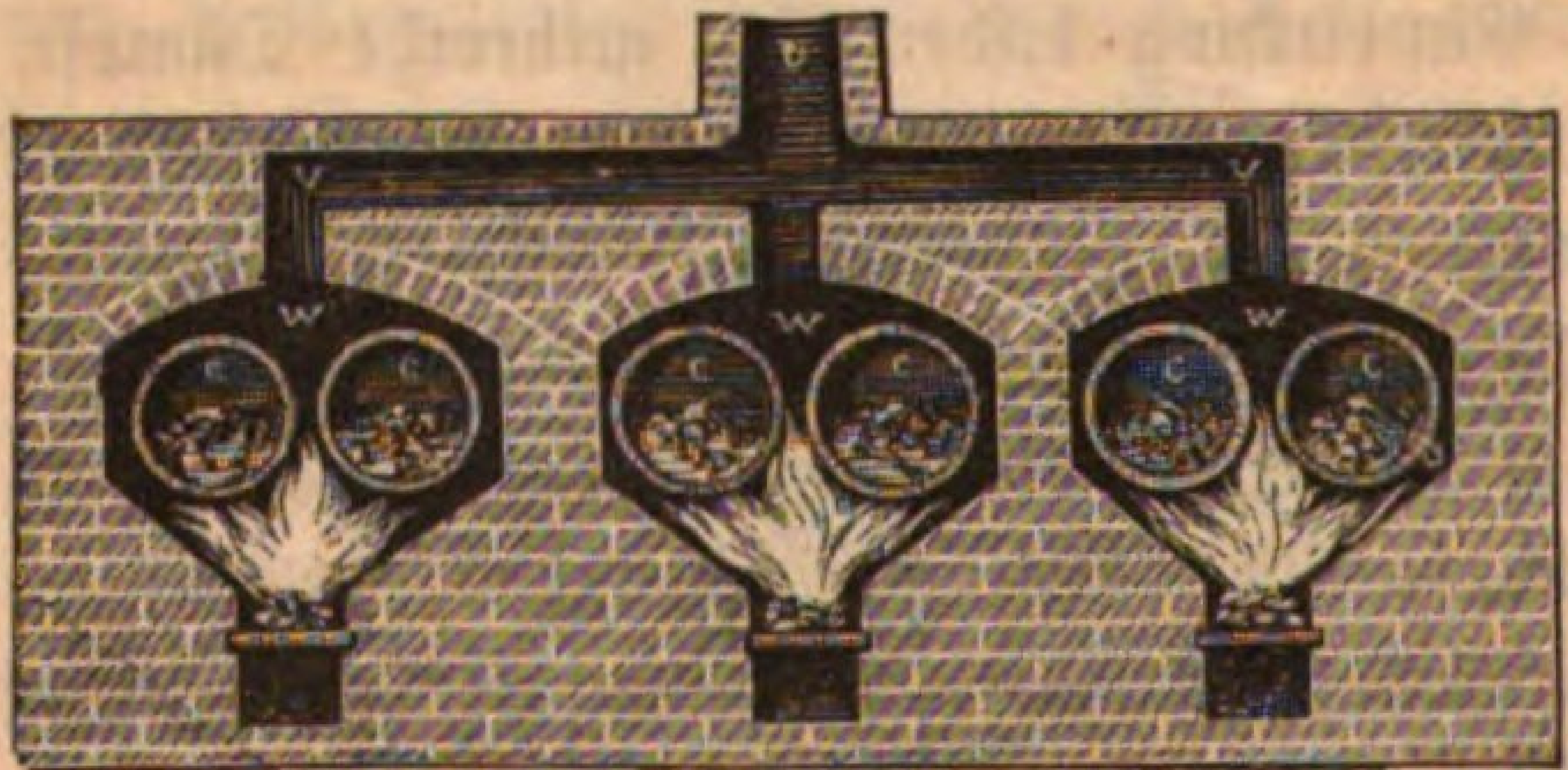


Fig. 171.

ſolche Ballons ſtehen neben einander, jeder communicirt mit einem der beiden zuſammenliegenden Cylinder; außerdem communiciren ſie mit einander durch ein gebogenes irdenes Rohr, welches durch zwei von ihren Oeffnungen hindurchgeht. Die dritte Oeffnung dient zur Verbindung der erſten Ballons mit einer Reihe zweihalſiger Ballons, die nach einander aufgeſtellt ſind.

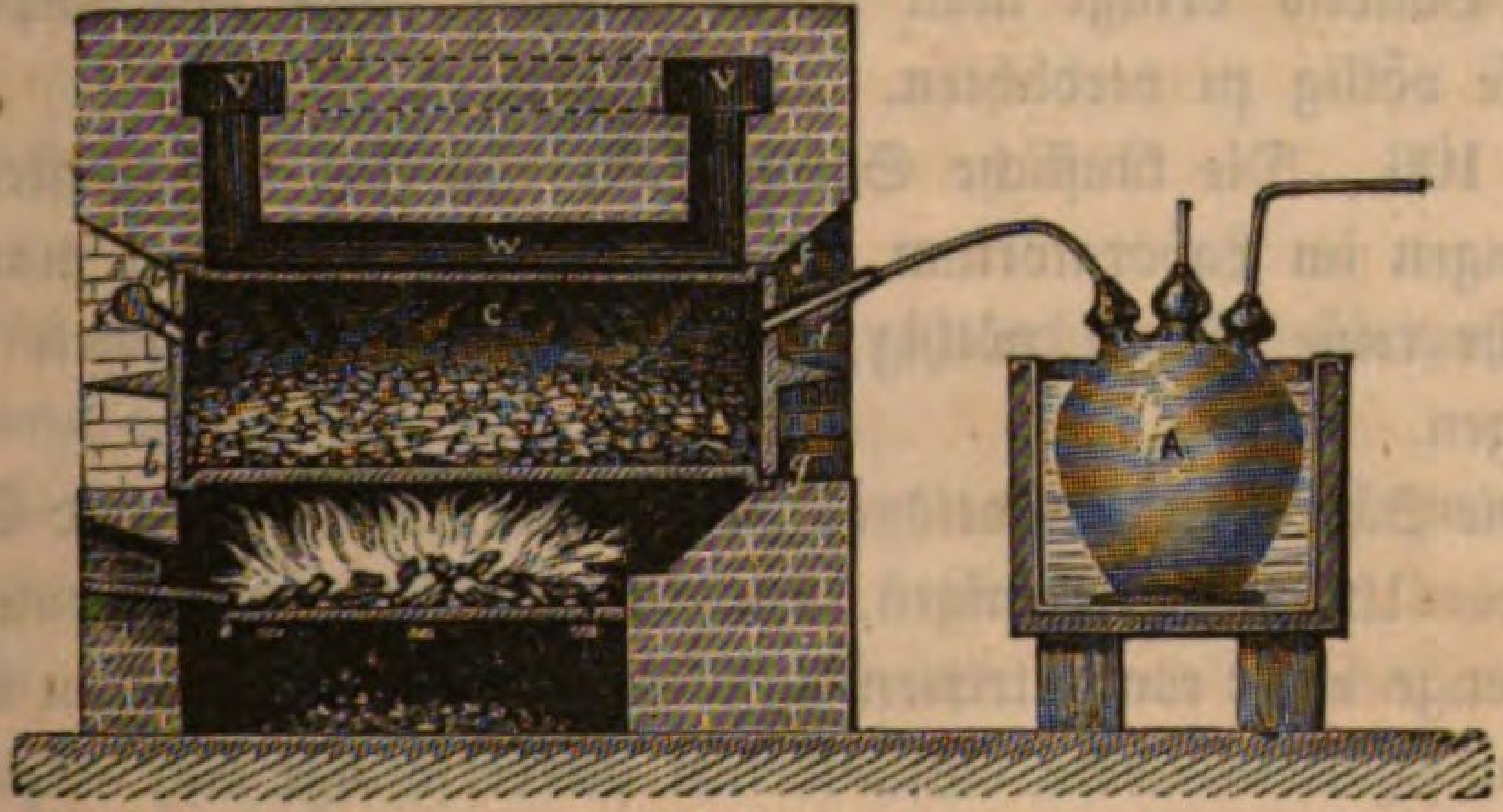


Fig. 172.

Nach der Abnahme des hinteren Cylinderdeckels füllt man eine paſſende Menge Salpeter ein, und ſchließt den Cylinder wieder mit ſeinem Deckel. Mittelſt eines gußeiſernen Trichters (Fig. 173)

Fig. 173.

gießt man dann die concentrirte Schwefelſäure ein durch die Oeffnung o im oberen Theile des hinteren Deckels, welche darauf durch einen Stöpſel aus Steingut geſchloſſen wird.

Wenn die Cylinder gefüllt ſind, ſo verklebt man die Fugen mit Thon, und feuert ſo regelmäßig, als möglich. Nach beendeter Operation nimmt man den hinteren Deckel ab und kratzt mit eiſernen Haken das ſchwefelſaure Kali heraus.

Die im erſten Ballon verdichtete Säure iſt nothwendig unrein, ſie enthält viel Schwefelſäure, die bei der Deſtillation mit übergeführt wurde. Dieſe unreine Säure wird bei der Fabrikation der Schwefelſäure verwandt, wie wir dies ſpäter ſehen werden. Der Inhalt der folgenden Ballons liefert die zum Handel beſtimmte Säure. Sie iſt mehr oder weniger concentrirt, und enthält eine gewiſſe Menge ſalpetriger Säure, oft auch etwas Chlor, davon herrührend, daß der bei dieſer Fabrikation angewandte Salpeter

nicht immer ſehr rein iſt und gewöhnlich Chlormetalle enthält. Die Säure der letzten Ballons iſt ſehr ſchwach.

Die Ballons ſind aber beim Beginne der Operation nicht leer. Gewöhnlich bringt man in die erſten Ballons die ſehr verdünnte Säure aus den letzten Ballons einer vorigen Operation, welche nun ſo die im Handel geforderte Concentration erlangt. In die letzten Ballons bringt man reines Waſſer, um alle ſalpetrigen Dämpfe völlig zu verdichten.

§ 106. Die käufliche Salpeterſäure iſt für die meiſten Anwendungen im Laboratorium hinlänglich rein. Oft hat man aber eine ſehr reine Säure nöthig, wie z. B. bei analytiſchen Unterſuchungen.

Die Säure des Handels enthält gewöhnlich Chlor und Schwefelſäure. Um ſie zu reinigen, braucht man ſie nur mit einer kleinen Menge einer concentrirten Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd zu ſchütteln, vom entſtandenen Niederſchlage klar abzugießen und aus einer Glasretorte zu deſtilliren. Der hiezu angewandte Apparat iſt ganz demjenigen gleich, der uns zur Darſtellung der Salpeterſäure gedient hat (Fig. 170).

§ 107. **Analyſe der Salpeterſäure.** — Um in einer waſſerhaltigen Säure ihren Gehalt an waſſerfreier Säure zu beſtimmen, verfährt man auf folgende Weiſe: Man wägt genau 10 Gramm der Säure in einem Glaskolben ab, der etwa 200 Cubikcentimeter faßt, und ſetzt eine gewiſſe Menge Waſſer zu. Andererſeits wägt man ſehr genau 100 Gramm Bleioxyd ab, wohl getrocknet und ſehr fein gepulvert; und bringt dies in den Ballon. Das Bleioxyd verbindet ſich mit der Salpeterſäure und das Waſſer wird frei. Man braucht alſo nur den Kolben zu erhitzen, um alles Waſſer abzudeſtilliren.

Dieſe Operation erfordert aber einige Vorſichtsmaßregeln; man hält den Kolben in geneigter Lage, wie dies Fig. 174 zeigt, damit nichts aus dem Kolben herausſpritzen kann. Sobald die Subſtanz trocken ſcheint, hört man auf zu erhitzen und führt in den Ballon bis zur Mitte deſſelben ein Glasrohr, welches an das Rohr eines Blaſebalgs befeſtigt iſt. Man bläſt ſehr langſam; der Luftſtrom nimmt die letzten Portionen von Waſſerdampf leicht

weg. Man muß vermeiden, den Kolben zu ſtark zu erhitzen, denn man liefe ſonſt Gefahr, das ſalpeterſaure Bleioxyd zu zerſetzen.

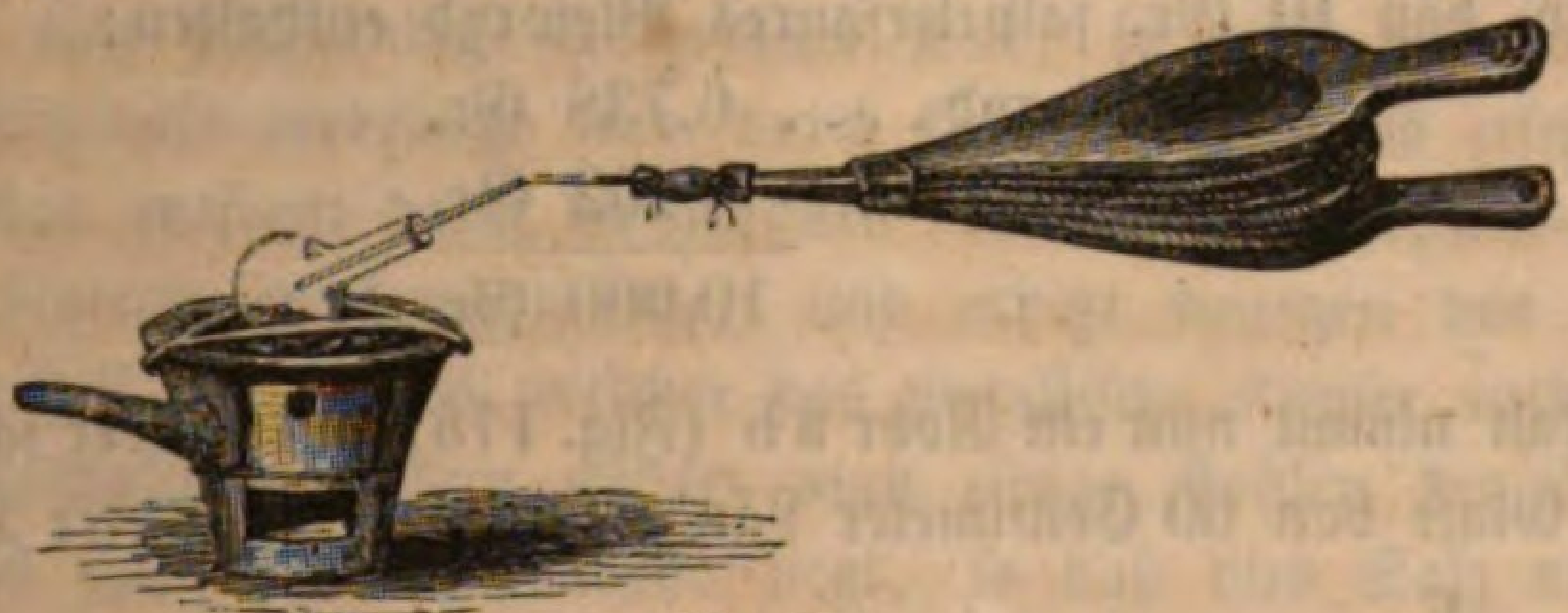


Fig. 174.

Die Erſcheinung von gelbrothen Dämpfen würde eine ſtattgefundene Zerſetzung verrathen.

Iſt der Ballon erkaltet, ſo wägt man ihn; zieht man von dem gefundenen Gewichte das vorher beſtimmte Gewicht des leeren Kolbens ab, ſo erhält man das Gewicht P des Oxydes und der waſſerfreien Salpeterſäure in 10 Grammen verdünnter Säure.

Dies Verfahren gründet ſich darauf, daß das Bleioxyd eine waſſerfreie Baſis iſt, und daß auch das ſalpeterſaure Bleioxyd kein Waſſer gebunden zurückhält. Es iſt übrigens klar, daß die Gewichtsmenge des zugeſetzten Bleioxydes größer ſein muß als diejenige, welche mit der Salpeterſäure ein neutrales ſalpeterſaures Salz bilden würde; denn ſonſt würde die Salpeterſäure nicht vollſtändig zurückgehalten, ſondern ein Theil derſelben verflüchtigt werden.

§ 108. Die Zuſammenſetzung der waſſerfreien Salpeterſäure beſtimmt man auf folgende Art:

Zuerſt muß beſtimmt werden, wie viel Salpeterſäure in einem bekannten Gewichte kryſtalliſirten neutralen ſalpeterſauren Bleioxydes enthalten iſt. Man wägt alſo genau 10 Gramm Bleioxyd ab, und ſchüttet ſo viel Salpeterſäure darauf, daß die Flüſſigkeit nach ſtattgefundener Auflöſung von allem Bleioxyde noch einen Ueberſchuß von freier Säure enthält. Die Auflöſung wird verdunſtet und völlig trocken gemacht. Dieſe letztere Operation läßt ſich in einem Glaskölbchen ausführen, wie bei dem Verſuche (§ 107), wo wir die waſſerfreie Säure in einer verdünnten Säure beſtimmten. Es bleibt nur neutrales ſalpeterſaures Bleioxyd zurück; man wägt es,

ſein Gewicht ſei P, ſo iſt P — 10 die, in einem Gewicht P neutralen ſalpeterſauren Bleioxydes enthaltene, Salpeterſäure. Man findet ſo, daß 10 Gr. ſalpeterſaures Bleioxyd enthalten:

Bleioxyd	6,738 Gr.
Salpeterſäure	3,262 Gr.
	10,000 Gr.

Man nimmt nun ein Rohr a b (Fig. 175) aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe von 60 Centimeter Länge und 12 Millimeter Durch-

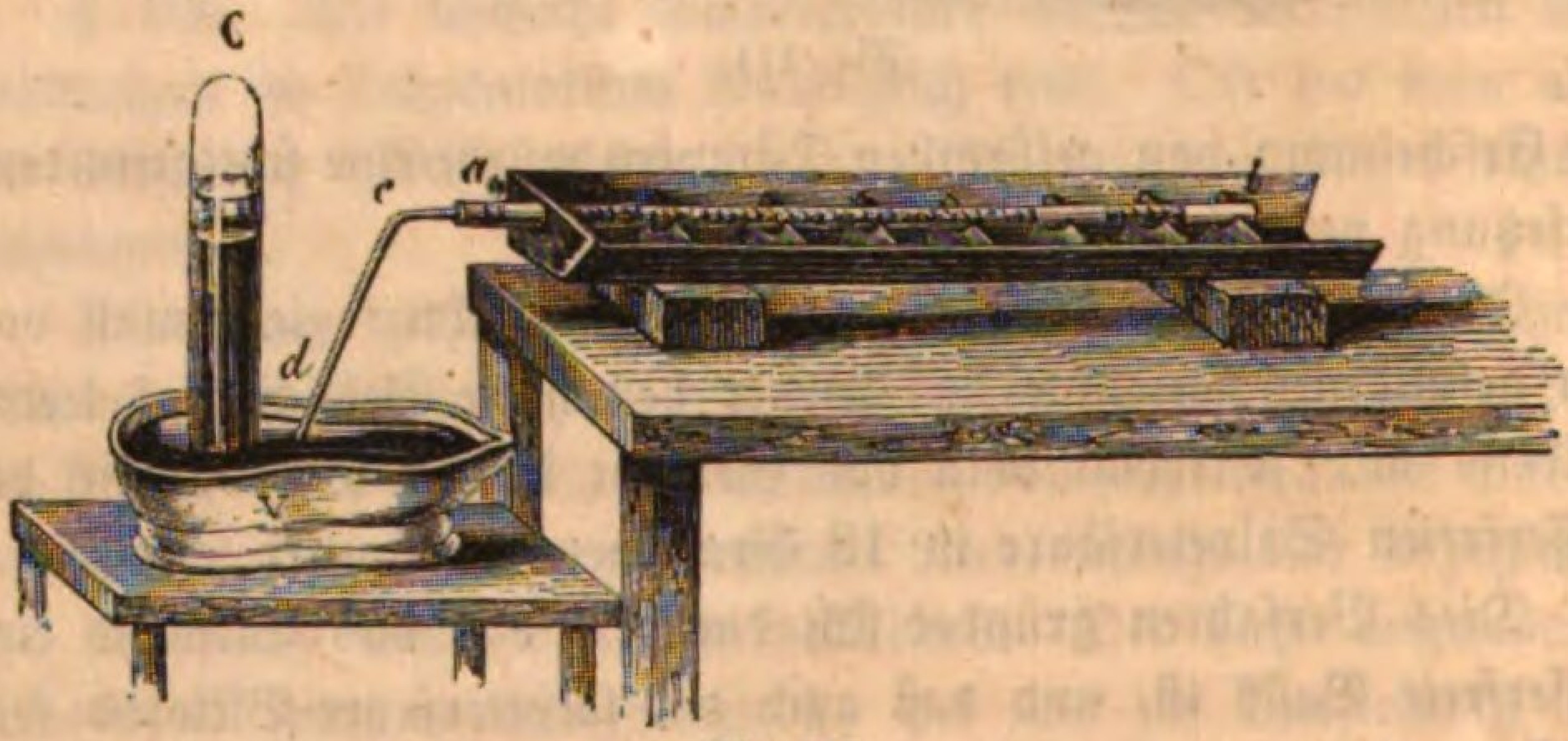


Fig. 175.

meſſer, am einen Ende geſchloſſen; auf den Boden dieſes Rohrs bringt man ungefähr 10 Gramm doppelt-kohlenſaures Natron, darüber eine Schicht metalliſches Kupfer ein paar Centimeter hoch. Man wägt nun ſehr genau 10 Gramm ſalpeterſaures Bleioxyd ab, und bringt dies auf die Schicht des metalliſchen Kupfers; endlich füllt man das Rohr gänzlich mit Kupferſpänen an. Im offenen Ende a dieſes Rohrs befeſtigt man mittelſt eines Korkes ein gebogenes Rohr a c d, welches in eine kleine Queckſilberwanne V taucht; das Rohr a b wird in einen paſſenden Ofen aus Eiſenblech gelegt, welcher geſtattet daſſelbe in ſeiner ganzen Länge zu erhitzen.

Das Rohr a b iſt mit Luft gefüllt, die aus dem Apparate ausgetrieben werden muß. Um dieſes zu erreichen, bringt man einige Kohlen an das geſchloſſene Ende des Rohrs; dadurch giebt das doppelt-kohlenſaure Natron einen Theil ſeiner Kohlenſäure ab, welche die Luft forttreibt und ſie nöthigt durch das Queckſilber zu entweichen. Mann ſieht leicht, wann alle Luft aus dem Apparate verdrängt iſt; man braucht nur eine kleine Menge des entweichen-

den Gaſes in einem Cylinder aufzufangen und zu beachten, ob dieſes von einer Auflöſung von Kali vollſtändig abſorbirt wird. Findet eine vollſtändige Abſorption ſtatt, ſo muß alle Luft aus dem Apparate verdrängt und durch kohlenſaures Gas erſetzt ſein.

Man entfernt dann die Kohlen, wodurch das doppelt=kohlenſaure Natron erwärmt wurde, und erhitzt dagegen den ganzen Vordertheil des Rohrs, welcher das metalliſche Kupfer enthält bis zum Rothglühen. Nun nähert man einige Kohlen der Gegend, wo das ſalpeterſaure Bleioxyd liegt, ſo daß dies Salz nur ſehr langſam zerſetzt wird. Die entwickelten Gaſe ſammelt man in einem großen Cylinder C über Queckſilber auf; in dieſen läßt man über das Queckſilber eine gewiſſe Menge einer concentrirten Kaliöſung aufſteigen. Die flüchtigen Zerſetzungsprodukte des ſalpeterſauren Bleioxydes ſtreichen über das glühende Kupfer, von dem aller Sauerſtoff gebunden wird; nur Stickgas gelangt in den Cylinder.

Wenn das ſalpeterſaure Bleioxyd vollſtändig zerſetzt iſt, ſo bleibt das Rohr mit Stickgas gefüllt, was man gleichfalls in den Cylinder treiben muß; dies erreicht man dadurch, daß man das Ende b des Rohrs, welches noch unzerſetztes doppelt=kohlenſaures Natron enthält, zum zweiten Male erhitzt. Die dadurch von neuem bewirkte Entwickelung von Kohlenſäure treibt das Stickgas völlig aus dem Rohr in den Cylinder. Die mit dem Stickgaſe zugleich in den Cylinder tretende Kohlenſäure wird von der Kalilöſung völlig abſorbirt, ſo daß man am Ende des Verſuchs im Cylinder alles Stickgas findet, was die Zerſetzung von 10 Gramm ſalpeterſaurem Bleioxyd geliefert hat. Es braucht alſo nur das geſammelte Gas genau gemeſſen zu werden. Man füllt es gewöhnlich in der Waſſerwanne in einen graduirten Cylinder um, und mißt ſorgfältig ſein Volum im mit Waſſerdampf geſättigten Zuſtande, nachdem man das Niveau vom Waſſer im Cylinder mit dem Niveau des äußeren Waſſers völlig gleich geſtellt hat. Es ſei

V die Zahl der vom Stickgas eingenommenen Cubikcentimeter;

t ſeine Temperatur;

f die Spannkraft des Waſſerdampfes bei t^o;

H die Barometerhöhe während der Meſſung des Gaſes;

ſo wird die Anzahl V_0 der Cubikcentimeter, welche das Gas bei einer Temperatur von 0° und unter dem Normaldrucke von 0,760m einnimmt, ſein:

$$V_0 = V . \frac{1}{1 + 0,003665 . t} . \frac{H - f}{0,760}.$$

Beſtände dies Volum aus atmoſphäriſcher Luft, ſo würde es wiegen:

$$V_0 . 0,001293^{gr.},$$

da es aber Stickgas iſt, welches im Verhältniß von $\frac{0,9713}{1,0000}$ weniger als atmoſphäriſche Luft wiegt, ſo wird das Gewicht des Stickſtoffs ſein:

$$p = V_0 . 0,001293^{gr.} . 0,9713.$$

Es zeigt ſich bei dieſem Verſuche, daß 10 Gramm ſalpeterſaures Bleioxyd oder 3,262gr. waſſerfreie Salpeterſäure enthalten 0,845gr. Stickſtoff.

Folglich enthalten 100 Salpeterſäure:

Stickſtoff.......	25,93
Sauerſtoff......	74,07
	100,00

oder dem Volum nach

1 Volum	Stickſtoff, welches wägt...	0,9713
2½ „	Sauerſtoff, „ „ ...	2,7640
	Dies liefert.....	3,7353.

Setzt man nun dieſe Proportion an:

3,7353 Salpeterſäure : 0,9713 Stickſtoff = 100 Salpeterſäure : x,

ſo findet man x = 25,99, was mit der im Verſuche in 100 Salpeterſäure gefundenen Menge Stickſtoff faſt ganz zuſammenfällt.

Alle die übrigen Verbindungen des Stickſtoffs mit Sauerſtoff erhält man leicht durch Zerſetzung der Salpeterſäure unter beſtimmten Bedingungen.

Stickſtoffoxydul. NO.

§ 109. Wenn ein Metall von Salpeterſäure angegriffen wird, ſo entwickelt ſich entweder Stickoxydulgas oder Stickoxydgas, je nach der Beſchaffenheit des Metalles. In verdünnter Salpeterſäure löſt ſich Zink unter Entwickelung eines Gemenges von Stickoxydul und von Stickoxyd. Läßt man dies Gasgemenge aber längere Zeit mit feuchter Zink- oder Eiſenfeile in Berührung, ſo zerſetzt ſich das Stickoxydgas, indem es an das Metall einen Theil ſeines Sauerſtoffs abgiebt und ſich in Stickoxydul verwandelt.

Wir haben aber ein bequemeres Mittel, um das Stickoxydul darzuſtellen. Man erhitzt ſalpeterſaures Ammoniak in einer kleinen gläſernen Retorte (Fig. 176), die mit einem gebogenen Ableitungsrohr verſehen iſt. Die Subſtanz ſchmilzt zuerſt, kommt dann zum Sieden und entwickelt eine große Menge Gas, welches man auf-

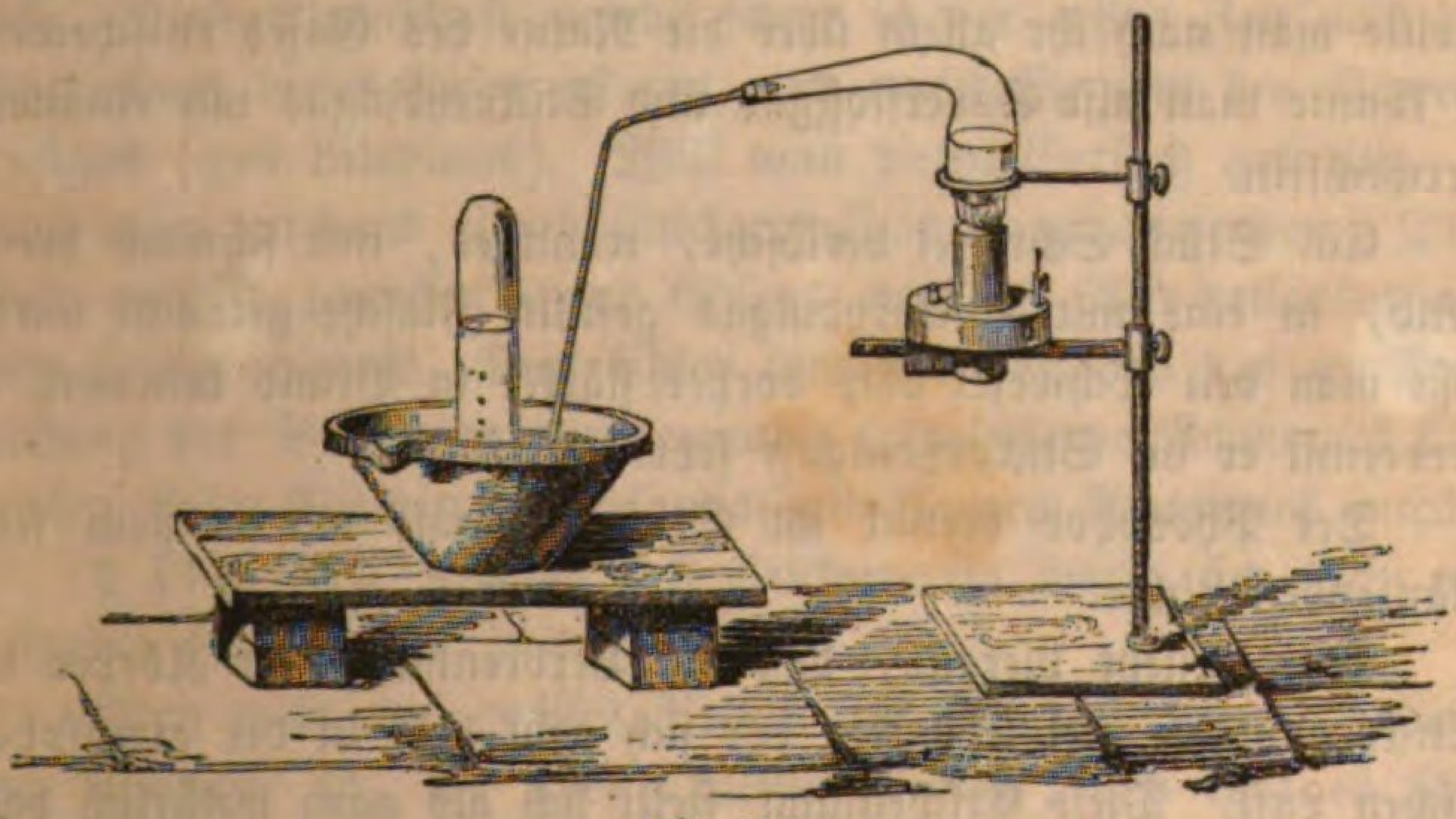


Fig. 176.

ſammeln kann, entweder über Queckſilber, oder über Waſſer; dabei verdichtet ſich gleichzeitig Waſſer an den Wänden der Retorte. Man erhitzt die Retorte entweder durch einige Kohlen oder mit der Weingeiſtlampe, deren Flamme man aber ſo regeln muß, daß die Gasentwickelung nicht zu ſtürmiſch wird. Das ſalpeterſaure Ammoniak verſchwindet allmählig, und endlich vollſtändig, indem es ſich in Stickoxydul und Waſſer umſetzt. Das ſalpeterſaure Ammoniak hat die Formel ($NH^3HO + NO^5$); in der Hitze zer-

fällt es in 2 Aequivalente Stickoxydul, 2NO, und in 4 Aequivalente Waſſer. Man hat alſo:

$$(NH^3HO + NO^5) = 2NO + 4HO.$$

§ 110. Das Stickoxydul iſt ein farbloſes Gas, ohne Geruch und Geſchmack; ſeine Dichtigkeit iſt 1,527. Bei 0° wird es unter einem Drucke von ungefähr 30 Atmoſphären tropfbar-flüſſig. Eine Kälte von 106° bringt es zum Gefrieren.

Das Stickoxydulgas bleibt in Berührung mit der Atmoſphäre unverändert.

Eine glühende Kohle brennt in dieſem Gaſe mit einem eben ſo lebhaften Glanze, wie im Sauerſtoffgaſe fort. Ein Schwefelhölzchen, was noch ein paar glimmende Punkte zeigt, entflammt ſich beim Eintauchen in Stickoxydulgas von neuem und brennt darin mit einer ſehr glänzenden Flamme. Dieſe Eigenſchaft bezeichneten wir früher als charakteriſtiſch für das Sauerſtoffgas, und wollte man nach ihr allein über die Natur des Gaſes entſcheiden, ſo könnte man alſo Sauerſtoffgas und Stickoxydulgas mit einander verwechſeln.

Ein Stück Schwefel verlöſcht, wenn es, nur ſchwach brennend, in eine mit Stickoxydulgas gefüllte Flaſche getaucht wird; läßt man den Schwefel aber vorher ſtärker in Brand kommen, ſo verbrennt er im Stickoxydulgaſe ſehr lebhaft.

Der Phosphor brennt im Stickoxydulgaſe mit weißem ſehr glänzenden Lichte.

Man erſieht hieraus, daß die Verbrennung der Körper im Stickoxydulgaſe viel lebhafter vor ſich geht, als in der atmoſphäriſchen Luft. Dieſe Erſcheinung ſtellt ſich als ganz natürlich dar, wenn man darauf achtet, daß dies Gas die Hälfte ſeines Volums an Sauerſtoff enthält, während die atmoſphäriſche Luft nur ⅕ ihres Volums an Sauerſtoff enthält. Aber in der atmoſphäriſchen Luft iſt das Sauerſtoffgas nur gemengt mit dem Stickgaſe, während es im Stickoxydulgaſe mit dem Stickſtoff verbunden iſt; dadurch wird es alſo erforderlich, daß der brennbare Körper ſich unter ſolchen Bedingungen befindet, unter denen er dieſe Verbindung zerſtören kann; im Allgemeinen wird er alſo vorher ſtark erhitzt werden müſſen, wenn er im Stickoxydulgaſe fortbrennen ſoll.

Wir haben geſehen, daß die atmoſphäriſche Luft nur durch ihren Gehalt an Sauerſtoff das Athmen der lebenden Weſen zu unterhalten vermag. Die Erſcheinung des Athmens ſcheint im Weſentlichen in einer Art von Verbrennung organiſcher Subſtanzen durch Sauerſtoff zu beſtehen, wodurch die Bildung von Kohlenſäure und von Waſſerdampf veranlaßt wird. Die weſentlichen Functionen der Reſpiration finden in einer Atmoſphäre von Stickoxydulgas ungeſtört ſtatt; Thiere können mehrere Stunden in dieſem Gaſe leben. Die Verbrennung, in der die Reſpiration beſteht, iſt alſo kräftig genug, um das Stickoxydul zu zerſetzen. Indeſſen veranlaßt ein längerer Aufenthalt in dieſem Gaſe im Befinden der Thiere ſo bedeutende Störungen, daß der Tod davon die Folge ſein kann.

Das Stickoxydul bewirkt beim Menſchen, eingeathmet, eine Art Trunkenheit, die von angenehmen Empfindungen begleitet ſein ſoll. Dieſe Eigenſchaft wurde ſchon in der erſten Zeit nach der Entdeckung dieſes Gaſes erkannt, und verſchaffte ihm den Namen: Luſtgas (gas hilariant). Will man dieſen Verſuch anſtellen, ſo muß man durchaus reines Stickoxydulgas dazu anwenden. Dies Gas enthält zuweilen etwas Chlor, was die Reſpirationsorgane ſehr heftig angreift. Dies Chlor kommt daher, daß das zur Darſtellung des Stickoxyduls angewandte ſalpeterſaure Ammoniak bisweilen kleine Mengen von chlorwaſſerſtoffſaurem Ammoniak enthält.

§ 111. Die Analyſe des Stickoxyduls macht ſich leicht auf folgende Weiſe:

Man mißt ein gewiſſes Volum des Gaſes in einem graduirten Cylinder ab, der über Queckſilber ſteht, und läßt es über Queckſilber in ein ſehr ſtarkes an einem Ende geſchloſſenes Glasrohr, von der in Fig. 177 dargeſtellten Form, treten. In dieſes bringt man ein Stück Kalium, was am Ende eines Eiſendrahtes befeſtigt iſt, und erhitzt nun mit einer Weingeiſtlampe. Unter ſehr lebhaftem Erglühen zerſetzt das Kalium das Stickoxydul, es bemächtigt ſich ſeines Sauerſtoffs und macht den Stickſtoff frei.

Fig. 177.

Im Augenblicke, wo die Zerſetzung gerade ſtattfindet, muß man das Rohr mit der Hand ſehr feſt halten, weil es ſonſt leicht wegfliegen und aus dem Cylinder herausgeſchleudert werden könnte. Sobald das Rohr erkaltet iſt, läßt man das Gas in den graduirten Cylinder zurücktreten, wo man dann erkennt, daß ſich das Volum des Gaſes durch die Zerſetzung nicht geändert hat. Daraus ergiebt ſich, daß das Stickoxydul gerade ſein Volum an Stickgas enthält.

Zieht man vom Gewichte eines Volums Stickoxydul oder von der Dichtigkeit dieſes Gaſes . . . . $= 1{,}527$
das Gewicht eines Volums Stickſtoff oder deſſen Dichtigkeit $= 0{,}972$
ab, ſo bleibt übrig 0,555,

was ſehr nahe übereinſtimmt mit $\frac{1{,}1056}{2} = 0{,}5528$, d. h. mit der halben Dichtigkeit des Sauerſtoffgaſes.

1 Volum Stickoxydulgas enthält alſo:

1 Volum Stickſtoff	0,972
½ Volum Sauerſtoff. . .	0,552
	1,524.

Setzt man nun dieſe Proportion an:

$$1{,}524 : 0{,}972 = 100 : x,$$

ſo erhält man für x, d. h. für die Gewichtsmenge Stickſtoff, die in 100 Gewichtstheilen Stickoxydul enthalten iſt, die Zahl 63,77. Man hat alſo:

Stickſtoff.	63,77
Sauerſtoff.	36,23
	100,00.

§ 112. Die Analyſe des Stickoxydulgaſes läßt ſich auch im Eudiometer mittelſt Waſſerſtoffgas machen. Geſetzt wir hätten in das Eudiometer gebracht:

100 Maaßtheile Stickoxydulgas
150 „ Waſſerſtoffgas.

Im Ganzen 250 Maaßtheile.

Wir laſſen nun den elektriſchen Funken durchſchlagen, und meſſen das Gasvolum von neuem und finden es auf 150 Maaßtheile reducirt; es ſind alſo 100 Maaßtheile verſchwunden. Wären Stickſtoff und Sauerſtoff nur gemengt, anſtatt daß ſie ſich unter Verdichtung verbunden haben, ſo könnten wir, ſo wie wir es bei der Analyſe der atmoſphäriſchen Luft machten, die Zuſammenſetzung des Gaſes aus dem verſchwundenen Gaſe berechnen. Dies geht hier aber nicht an. Man muß direct die Menge von Waſſerſtoff beſtimmen, welche zur Verbrennung des Sauerſtoffs im Stickoxydul gedient hat. Wir würden ſie kennen, wenn wir das Volum des Waſſerſtoffs in den nach der Verpuffung zurückgebliebenen 150 Maaßtheilen Gas kannten. Um dies Volum zu beſtimmen, werden wir 50 Maaßtheile Sauerſtoffgas in das Eudiometer bringen, wodurch das Geſammtvolum des Gasgemenges auf 200 Maaßtheile gebracht wird; nun laſſen wir wieder den elektriſchen Funken durchſchlagen. Nach der Verpuffung bleiben 125 Maaßtheile Gas zurück; 75 Maaßtheile, die aus Sauerſtoff und Waſſerſtoff beſtanden, und zwar nach dem Verhältniſſe, wie ſie Waſſer bilden, ſind alſo verſchwunden, folglich 50 Maaßtheile Waſſerſtoff und 25 Sauerſtoff.

Alſo waren in den 150 Maaßtheilen des nach dem erſten elektriſchen Funken zurückgebliebenen Gaſes 50 Theile Waſſerſtoff und folglich 100 Theile Stickſtoff. Da wir nun anfänglich 150 Theile Waſſerſtoff zugeführt hatten und am Ende deren nur 50 wiederfinden, ſo müſſen 100 Theile davon durch den Sauerſtoff des Stickoxyduls verbrannt ſein. Demnach enthalten 100 Maaßtheile dieſes Gaſes

100 Theile Stickſtoff
50 Theile Sauerſtoff.

Stickſtoffoxyd. NO^2.

§ 113. Man erhält dieſe Verbindung beim Auflöſen der Metalle in zweckmäßig verdünnter Salpetersäure. Hiezu bedient man ſich gewöhnlich des Kupfers oder des Queckſilbers. Das Kupfer

liefert reines Stickoxyd, ſobald man verhindert, daß ſich die Temperatur bei der Einwirkung zu ſehr erhöht und hinreichend verdünnte Säure anwendet.

Die Operation wird in demſelben Apparate ausgeführt, der auch zur Darſtellung des Waſſerſtoffgaſes dient. Man bringt in

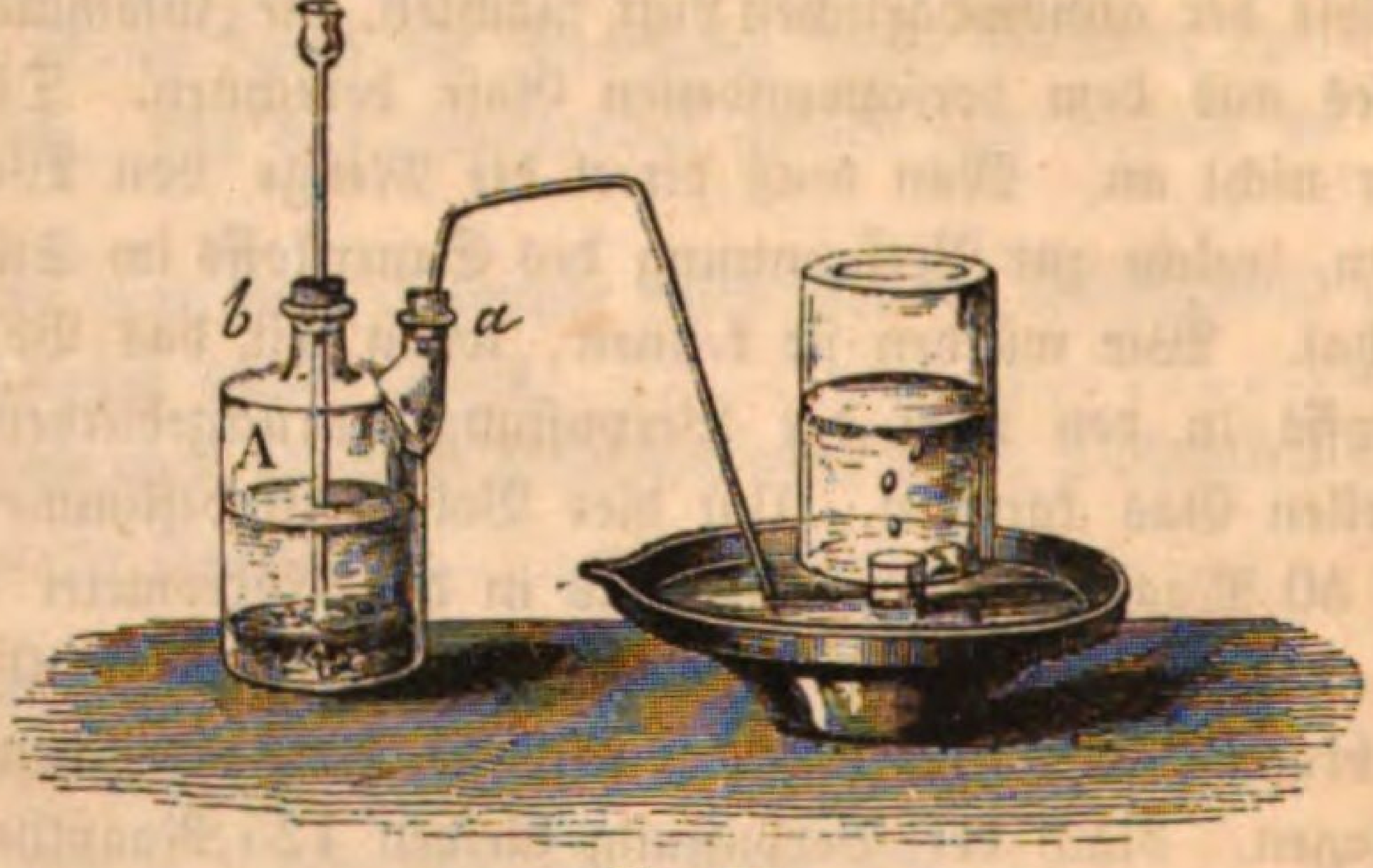


Fig. 178.

eine zweihalſige Flaſche (Fig. 178) Kupferdrehſpäne und gießt ſo viel Waſſer darauf, daß ſie davon bedeckt werden. In die eine Oeffnung der Flaſche paßt man ein Ableitungsrohr, und in das andere ein gerades Rohr, was oben in einen Trichter endigt; es dient zugleich als Sicherheitsrohr und als Eingußrohr, um nach und nach kleine Portionen Salpeterſäure nachzugießen. Man kann das entwickelte Gas über Waſſer oder über Queckſilber auffangen. Das Waſſer löſt davon $\frac{1}{20}$ ſeines Volums.

§ 114. Das Stickoxyd iſt ein farbloſes Gas, welches bisher durch Anwendung ſelbſt des ſtärkſten Druckes nicht flüſſig erhalten werden konnte. Seine Dichtigkeit iſt 1,039.

Das Stickoxydgas bildet, ſo wie es mit Luft gemiſcht wird, gelbrothe Dämpfe, indem es Sauerſtoff abſorbirt und ſich in Unterſalpeterſäure umwandelt; dieſe Dämpfe beſitzen eine ſtark ſaure Reaktion.

Das Stickoxydgas hat an ſich dieſe Reaktion nicht, was ſich bei folgendem Verſuche leicht zeigt: Man ſammelt das Stickoxydgas in einem Cylinder über Queckſilber auf, und läßt in demſelben Lakmustinktur emporſteigen, die dann ihre blaue Farbe un-

verändert behält. Sobald man nun aber ein paar Blaſen Sauerſtoffgas hinzutreten läßt, wird die Tinctur augenblicklich roth.

Ein Schwefelhölzchen, das nur noch an einigen Stellen glimmt, entzündet ſich nicht beim Eintauchen in dies Gas; eine ſtark glühende Kohle brennt aber mit vielem Glanze in dieſem Gaſe fort.

Phosphor läßt ſich in einer Atmoſphäre dieſes Gaſes ſchmelzen, ohne ſich zu entzünden, was er unter dieſen Umſtänden in der Luft immer thut. Entzündeter Phosphor brennt aber im Stickoxydgaſe viel lebhafter fort, als in der atmoſphäriſchen Luft, das dabei entwickelte Licht läßt ſich dem bei der Verbrennung des Phosphors im Sauerſtoffgaſe vergleichen.

Brennender Schwefel verlöſcht im Stickoxydgaſe.

Man ſieht hieraus, daß das Stickoxyd ſich wie ein Körper verhält, der die Verbrennung weniger leicht unterhält als das Stickoxydul, obgleich die Sauerſtoffmenge, die mit derſelben Menge Stickſtoff verbunden iſt, im Stickoxyde doppelt ſo groß iſt, als im Stickoxydul. Jenes Verhalten beweiſt, daß im Stickoxyde Sauerſtoff und Stickſtoff mit viel größerer Kraft verbunden ſind, als im Stickoxydul; denn jenes erfordert viel kräftigere Verwandtſchaften, um zerſetzt zu werden, als dieſes.

Das Stickoxydgas wird von einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul abſorbirt, wobei dieſe eine ſehr dunkelbraune Farbe annimmt. Dieſe Reaktion läßt ſich zur Trennung des Stickoxyduls vom Stickoxyde anwenden.

Das Stickoxyd löſt ſich in concentrirter Salpeterſänre in großer Menge auf, wobei jedoch eine wechſelſeitige Zerſetzung ſtattfindet; das Stickoxyd entzieht der Salpeterſäure einen Theil ihres Sauerſtoffs, wodurch beide Subſtanzen in Unterſalpeterſäure übergehen. Die Flüſſigkeit wird in dem Maaße, wie die Bildung der Unterſalpeterſäure zunimmt, ſtets dunkler braun gefärbt. Je verdünnter die Salpeterſäure iſt, um ſo beſtändiger zeigt ſie ſich, und um ſo weniger wird ſie dann zerſetzt; ſehr ſtark verdünnte Säure wird vom Stickoxyde gar nicht zerſetzt.

Dieſe Auflöſungen von Unterſalpeterſäure in Salpeterſäure zeigen ſehr verſchiedene Farben. Mit Einfach-Salpeterſäurehydrat erhält man eine braune Flüſſigkeit; enthält die Säure etwas mehr

Waſſer, ſo bekommt man eine gelbe Löſung; Salpeterſäure von einer Dichtigkeit von 1,35 nimmt dabei eine grüne Farbe an; iſt die Dichtigkeit der Salpeterſäure 1,25, ſo wird ſie durch Stickoxydgas blau; iſt die Dichtigkeit der Säure unter 1,15, ſo färbt ſie ſich nicht mehr.

Man ſtellt dieſen Verſuch gewöhnlich auf folgende Weiſe an: Mit einer großen zweihalſigen Flaſche (Fig. 179), in der

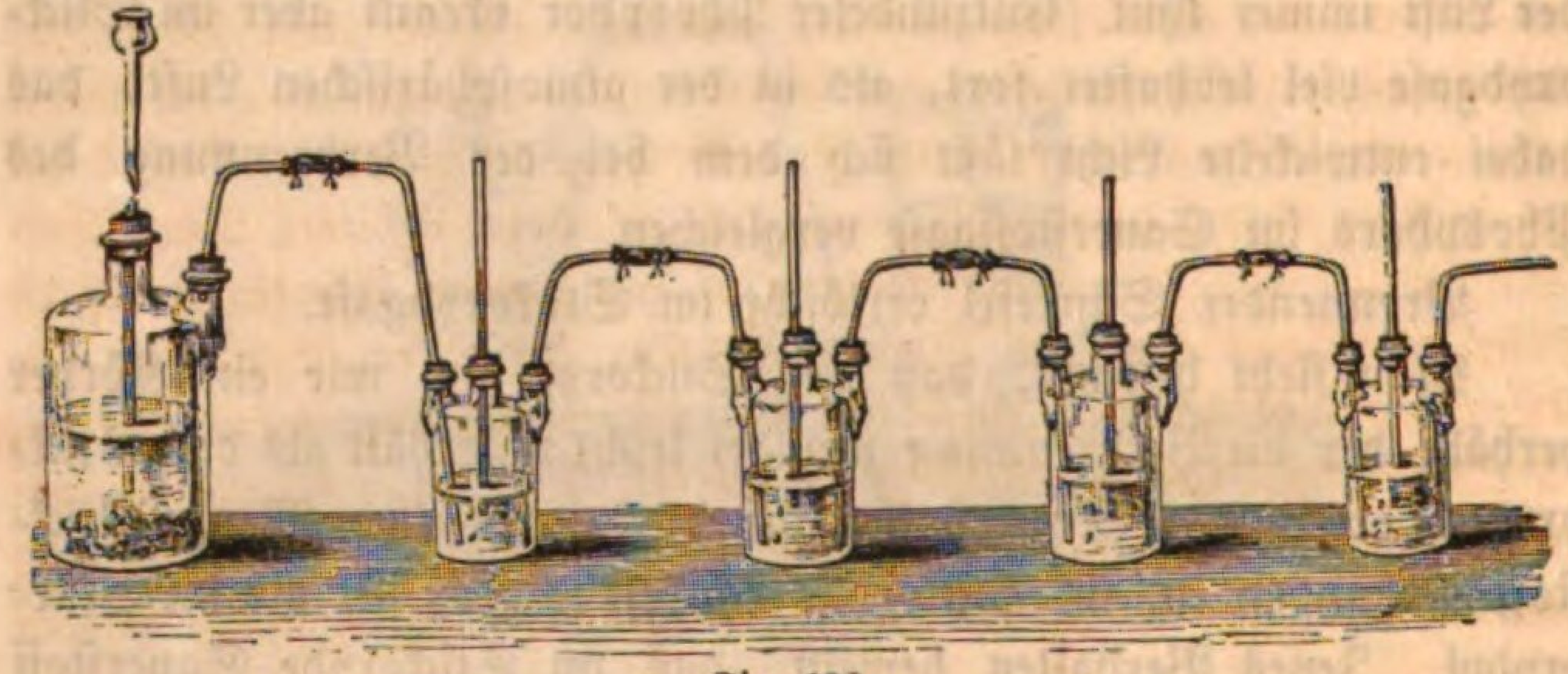


Fig. 179.

man das Stickoxydgas entwickelt, ſetzt man eine Reihe von dreihalſigen Flaſchen in Verbindung, in der Art, wie die Figur es zeigt. Ein ſolcher Apparat führt den Namen: Wulfſcher Apparat*)

---

*) Wir gebrauchen bei unſeren chemiſchen Apparaten beſonders eingerichtete Röhren, die man Sicherheitsröhren nennt. Sie bezwecken die Apparate vor Exploſionen zu ſchützen und eine Vermiſchung der in den verſchiedenen Gefäßen enthaltenen Flüſſigkeiten zu vermeiden. Wir wollen jetzt die Theorie dieſer Röhren geben.

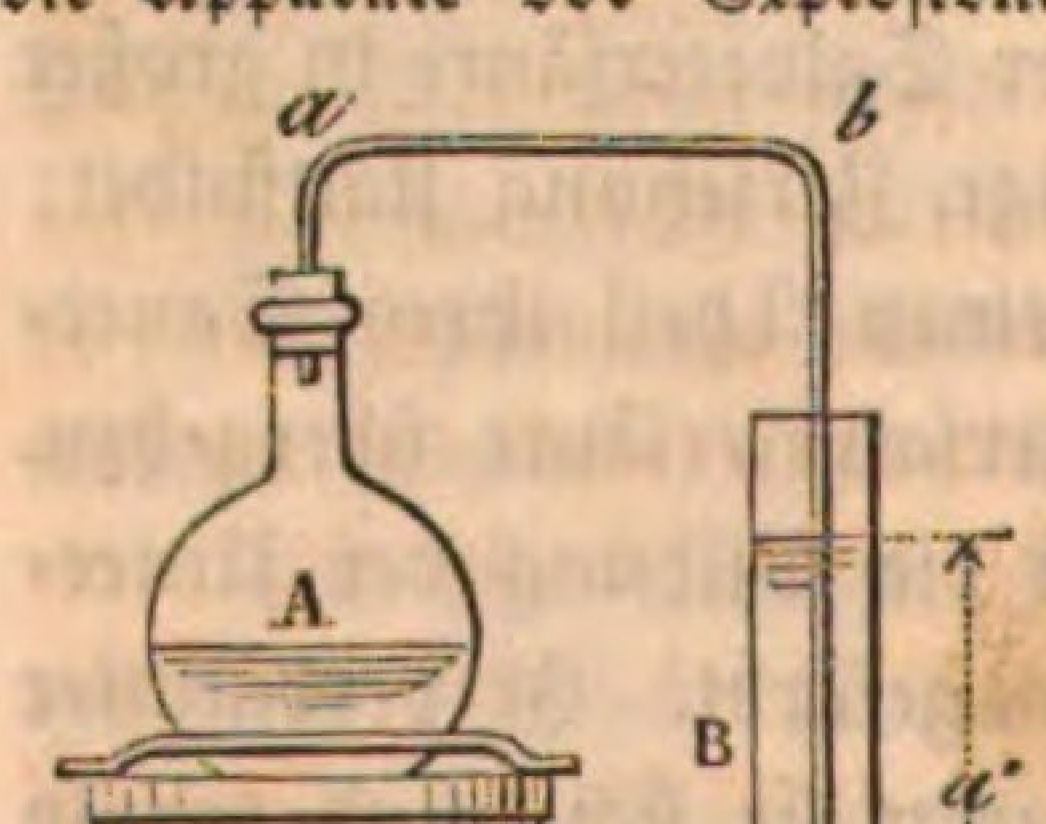


Fig. 180.

Theorie der Sicherheitsröhren. — Geſetzt wir hätten einen Kolben A (Fig. 180), worin ſich Chlorgas entwickelt, durch Einwirkung von Chlorwaſſerſtoffſäure auf Manganſuperoxyd, und einen Cylinder B, worin eine Kalilöſung enthalten iſt, auf die wir das Chlor, welches zu ihr eine große Verwandtſchaft hat, wirken laſſen wollen. Wir werden alſo das Chlorgas durch das Entwickelungsrohr abc auf den Boden des Cylinders B leiten. So lange

In die beiden erſten Flaſchen bringt man höchſt concentrirte Salpeterſäure; in die dritte Flaſche nimmt man Säure von 1,45 Dich-

---

ſich reichlich Chlorgas entwickelt aus dem Kolben A, wird die Operation ganz regelmäßig verlaufen, und Gasblaſen werden durch die Kalilöſung durchſtreichen. Die Spannkraft des Gaſes im Ballon A wird dem vereinigten Drucke das Gleichgewicht halten, den die äußere Atmoſphäre auf das Niveau der Kalilöſung ausübt, und dem Drucke einer Säule von Kalilöſung, deren Höhe durch den Abſtand ihres Niveaus von der Mündung c des Leitungsrohrs in der Kalilöſung gemeſſen wird. Den Druck der äußeren Atmoſphäre mißt man durch die Höhe H einer Queckſilberſäule, welche ihm das Gleichgewicht hält, mit anderen Worten, durch die Höhe des Queckſilbers im Barometer. Der Druck der Säule a′ von Kalilöſung läßt ſich auch durch eine Queckſilberſäule ausdrücken, die den nämlichen Druck hervorbringt. Wenn wir die Höhe dieſer Queckſilberſäule durch x bezeichnen, ferner durch d′ und δ die Dichtigkeiten der Kalilöſung und des Queckſilbers, auf das Waſſer als Einheit bezogen, ſo iſt offenbar

$$x\delta = a'd'; \text{ woraus } x = a'\frac{d'}{\delta}.$$

Die Spannkraft des Gaſes im Kolben wird alſo ausgedrückt werden durch eine Queckſilberſäule, deren Höhe iſt: $H + a'\frac{d'}{\delta}$.

Wir wollen annehmen, daß jetzt die Chlorentwickelung im Kolben A aufhöre, entweder weil die hineingegoſſene Menge Chlorwaſſerſtoffſäure verbraucht iſt, oder weil der Kolben ſich ſtark abgekühlt hat. Die im Gasleitungsrohr b c enthaltene Kalilöſung abſorbirt fortwährend das im Kolben A enthaltene Chlorgas. Die Spannkraft des Gaſes im Apparate nimmt alſo allmälig ab, der beſtändige Druck der Atmoſphäre auf das Niveau der Flüſſigkeit im Cylinder wird deshalb dieſe Flüſſigkeit im Leitungsrohr zum Steigen bringen. Bemerkt man dieſes, ſo läßt ſich durch raſches Oeffnen des Kolbens A noch helfen; ohne dieſes würde die Kalilöſung ſehr bald bis oben in das Rohr ſteigen, und bei fortwährender Abſorption würde bald der größte Theil der Kalilöſung in den Kolben zurückgeſtiegen und die Operation verloren ſein.

Unfälle dieſer Art macht man aber unmöglich, indem man durch den Kork des Kolbens A neben dem Gasleitungsrohr noch ein gebogenes Rohr e f g ſteckt, welches eine Kugel u hat und eine Form, wie es Fig. 181 zeigt. Nach ihrer Form hat man ſolche Röhren wohl Sförmige Röhren

tigkeit, die Säure der vierten Flaſche muß 1,35, die der fünften 1,25 und die der ſechsten Flaſche nur noch 1,10 Dichtigkeit haben.

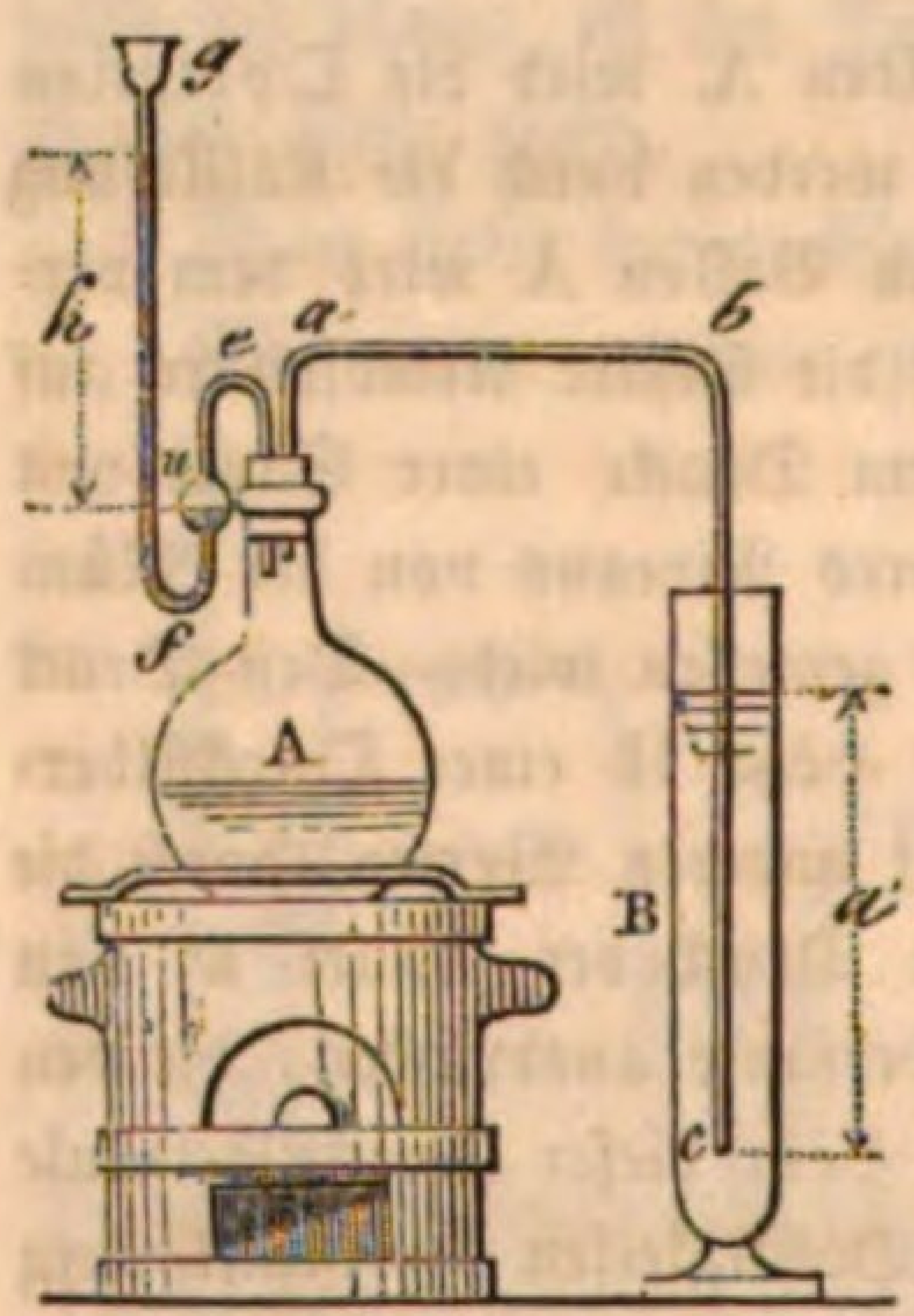


Fig. 181.

genannt. In dies Rohr gießt man eine kleine Quantiät von der Flüſſigkeit, welche im Kolben A die Reaktion bewirkt, im vorliegenden Falle Chlorwaſſerſtoffſäure. So lange die Arbeit regelmäßig vor ſich geht, und am Ende c des Leitungsrohrs Gasblaſen austreten, bleibt die Spannkraft des Gaſes im Innern ausgedrückt durch $H + a'\frac{d'}{\delta}$. Die Chlorwaſſerſtoffſäure wird alſo im Schenkel fg des Sförmigen Kugelrohrs ſteigen, bis die Säule über dem Spiegel der Flüſſigkeit in der Kugel u, deren Höhe wir mit h bezeichnen werden, der obigen Spannkraft, verringert um den Druck der Atmoſphäre, alſo $H + a'\frac{d'}{\delta} - H$ oder $a'\frac{d'}{\delta}$, das Gleichgewicht hält, denn der Druck H der Atmoſphäre wirkt eben ſowohl auf den Spiegel der Flüſſigkeit im Cylinder, als auch auf den im Kugelrohr. Bezeichnen wir mit d die Dichtigkeit der Chlorwaſſerſtoffſäure, im Vergleich mit Waſſer, ſo wird die Höhe einer Queckſilberſäule, die den nämlichen Druck ausübt, wie die Säule h von Chlorwaſſerſtoffſäure, ausgedrückt durch $h\frac{d}{\delta}$. Es iſt alſo;

$$h\frac{d}{\delta} = a'\frac{d'}{\delta};\ \text{woraus}\ h = a'\frac{d'}{\delta}.$$

Geſetzt, die Gasentwickelung hörte jetzt auf, und, in Folge der Abſorption des Chlors durch die Kalilöſung, ſei die Spannkraft des Gaſes im Kolben A geringer als die der Atmoſphäre geworden, ſo wird ſich zeigen, daß man bei zweckmäßigen Größenverhältniſſen des Apparates kein Zurückſteigen der Kalilöſung in den Ballon A mehr zu befürchten hat. Es wird nämlich die Kalilöſung allerdings im Leitungsrohr b c emporſteigen, ſobald die Spannkraft des Gaſes im Ballon ſchwächer wird, als die der Atmoſphäre; aber gleichzeitig wird auch die Chlorwaſſerſtoffſäure im Schenkel f g des Kugelrohrs ſinken, und ſobald ihr Spiegel bis zum tiefſten Punkte f des Kugelrohrs geſunken iſt, bevor die Kalilöſung bis zum höchſten Punkte b im Schenkel b c des Leitungsrohrs geſtiegen iſt,

Die erſte Flaſche färbt ſich anfangs braun; da aber das Stick-
oxydgas beſtändig Waſſer mitführt, was ſich in der erſten Flaſche

---

ſo wird natürlich atmoſphäriſche Luft durch das Kugelrohr in den Kolben eintreten und weitere Abnahme der Spannkraft des Gaſes hindern. Das Zurückſteigen wird alſo unmöglich gemacht, und die Arbeit kann wieder in Gang gebracht werden durch Nachgießen von Chlorwaſſerſtoffſäure oder durch ſtärkeres Erhitzen des Kolbens.

Die Kugel u des Sförmigen Rohres hat zum Zweck, durch ſeine relativ bedeutende Weite zu verhindern, daß das Niveau der Flüſſigkeit im Schenkel fe nicht ſehr hoch zu ſtehen kommt, wenn die vorher im Schenkel fg enthaltene Flüſſigkeit in dieſen, fe, eintritt; die Luft tritt alſo in den Apparat ein, ſobald die Spannkraft des inneren Gaſes wenig geringer als die der Atmoſphäre geworden iſt.

Dieſe Kugel iſt auch deshalb von Nutzen, weil ſie die nöthige Menge Flüſſigkeit aufnehmen kann, die zur vollſtändigen Füllung des Schenkels fg nöthig iſt, wenn die Spannkraft des inneren Gaſes viel ſtärker als die der Atmoſphäre wird. Dieſe Spannkraft kann übrigens nicht unbegrenzt zunehmen; ſie kann den Druck der äußeren Atmoſphäre nur um den Druck überſchreiten, welcher der Flüſſigkeitsſäule, die der Schenkel ef enthalten kann, das Gleichgewicht hält; denn ſobald die Spannkraft des inneren Gaſes ſo weit gewachſen iſt, wird jene Säule aus dem Kugelrohr herausgeſchleudeurt werden, und das innere Gas ſteht dann in freier Verbindung mit der Atmoſphäre.

Dieſer letztere Umſtand findet nicht ſelten Statt bei dem gewählten Beiſpiele. Das Rohr bc verſtopft ſich bisweilen durch das Abſetzen kryſtalliſirter Subſtanzen, die ſich bei der Einwirkung des Chlors auf Kali bilden. Die Spannkraft des im Kolben A beſtändig entwickelten Gaſes wächſt fortwährend, wenn es keinen Ausweg findet, wie dies bei dem Apparate in Fig. 180 ſtattfindet, wo dann die Spannkraft bald ſtark genug wird, um den Kolben zu zerſchmettern.

Bei Anwendung des Sförmigen Rohrs hat man dieſe Gefahr nicht zu befürchten; nicht ohne Grund nennt man alſo dieſes Rohr ein Sicherheitsrohr.

Dieſes Rohr bietet bei Anwendung des Apparates, mit dem wir uns eben beſchäftigen, noch einen anderen Nutzen dar. Es geſtattet, ohne den Kork des Kolbens abzuziehen, nach und nach und je nach Bedarf die erforderliche Chlorwaſſerſtoffſäure nachzugießen. Man braucht dieſe Säure

verdichtet, ſo verändert die Säure in dieſer Flaſche nach und nach ihre Farbe. Die zweite Flaſche nimmt eine braune Farbe an;

---

nur in das Sicherheitsrohr zu gießen, welches zu dem Zwecke oben in einen kleinen Trichter erweitert iſt.

Iſt das Entwickelungsgefäß eine Retorte mit einer einzigen Oeffnung, ſo bedient man ſich eines Ableitungsrohrs, auf welches ein Sförmiges Rohr aufgelöthet iſt, ſo wie es Fig. 182 zeigt. Dieſes Rohr dient alsdann nur als Sicherheitsrohr und um ein Zurückſteigen zu verhüten; zum Nachgießen der für die fortgeſetzte Einwirkung nöthigen Flüſſigkeit kann es nicht mehr dienen. Nach dem Erfinder führt das ſo vorgerichtete Rohr

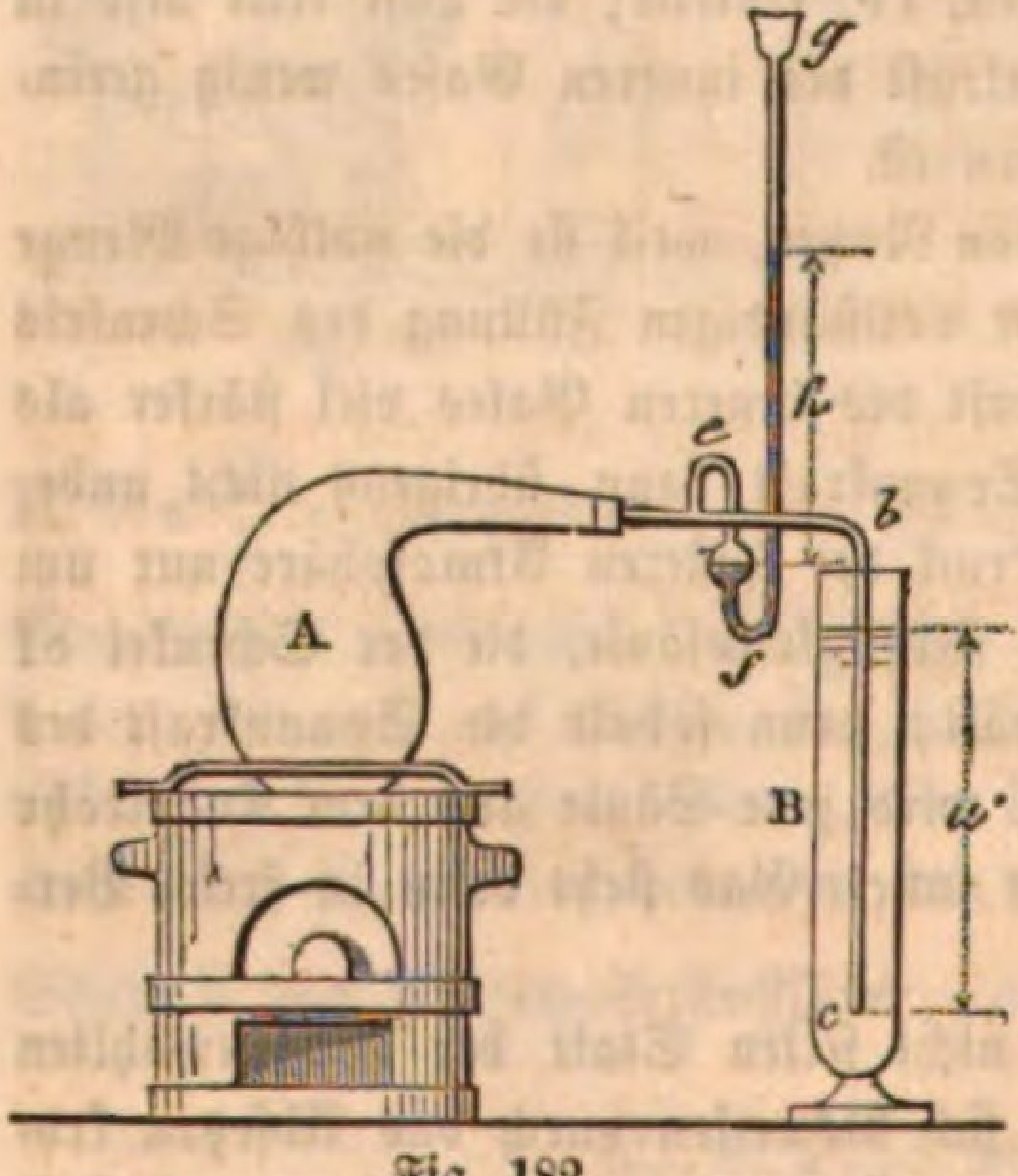


Fig. 182.

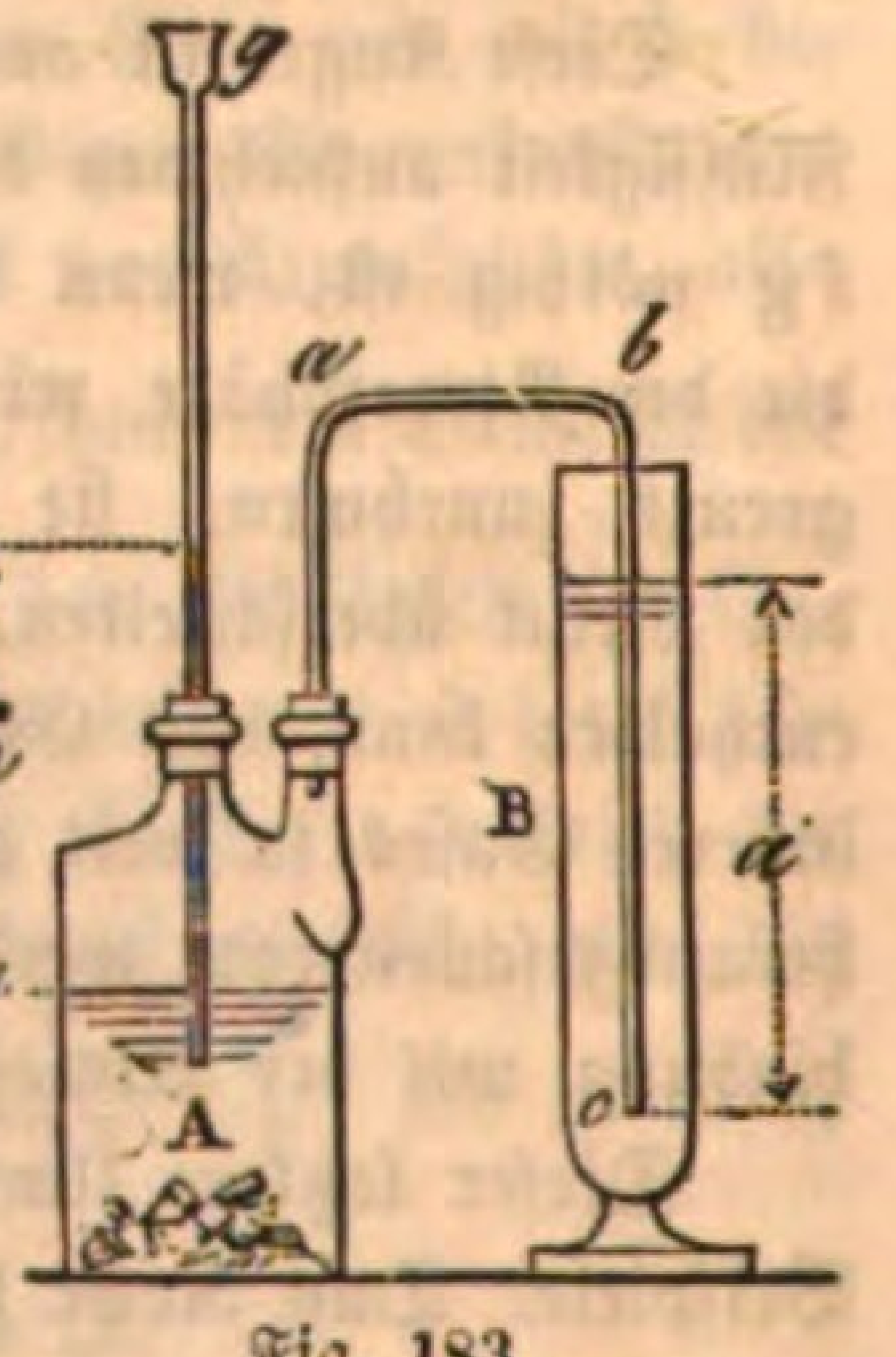


Fig. 183.

den Namen *Welter'ſches Rohr*. Man kann in das Sicherheitsrohr auch jede beliebige Flüſſigkeit bringen, welche auf das Gas keine Wirkung ausübt.

Häufig wendet man bei chemiſchen Operationen eine zweihalſige Flaſche an (Fig. 183), ſo bei der Darſtellung von Waſſerſtoffgas und von Stickoxydgas. Man wendet dann, als Sicherheitsrohr, ein einfaches gerades Rohr, oben mit einem Trichter, an, und ſenkt die untere Oeffnung dieſes Rohrs etwas unter den Spiegel der Flüſſigkeit.

Denken wir uns jetzt, man wollte ein und daſſelbe Gas nach und nach durch eine Reihe von Flaſchen leiten, die Auflöſungen gleicher oder verſchiedener Art enthalten, welche es abſorbiren können. Hiezu wird

die dritte wird gelb, die vierte grün, die fünfte blau, und die ſechste bleibt farblos.

---

man ſich des in Fig. 184 dargeſtellten Apparates bedienen, worin A der Entwickelungskolben für das Chlor iſt, und die dreihalſigen Flaſchen B,

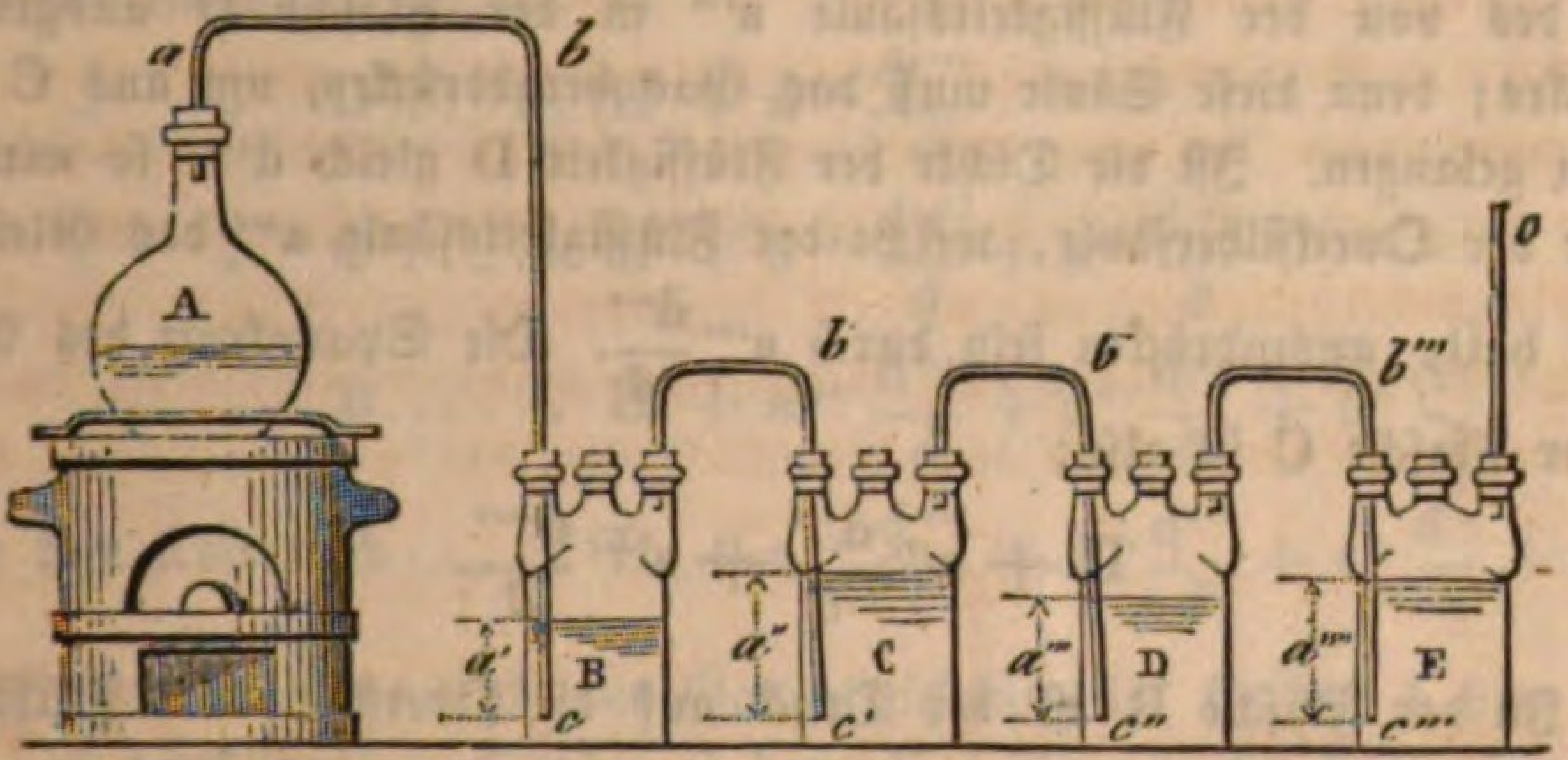


Fig. 184.

C, D, E Auflöſungen enthalten, welche das Gas abſorbiren ſollen. Geſetzt die Chlorentwickelung ſei nun der Art, daß Gasblaſen durch die Flüſſigkeiten der vier Flaſchen hindurchſtreichen, wie groß wird die Spannkraft des Gaſes in jeder von dieſen Flaſchen ſein?

Der Druck der Atmoſphäre wirkt frei auf die Oberfläche der Flüſſigkeit in der Flaſche E, durch das an beiden Enden offene Rohr o. Das Gas in der Flaſche E hat alſo eine Spannkraft, welche der der Atmoſphäre gleich iſt, die wir durch eine Queckſilberſäule H bezeichnen.

In der Flaſche D iſt der auf die Oberfläche ihrer Flüſſigkeit wirkende Druck nicht nur gleich dem Drucke H, welcher in der Flaſche E ſtattfindet, ſondern es tritt noch der Druck einer Queckſilberſäule hinzu, welche der Flüſſigkeitsſäule a'''' in E das Gleichgewicht halten würde; denn dieſe Säule muß das Gas im Leitungsrohr in E herabdrücken, um aus der Oeffnung deſſelben c''' austreten zu können. Wenn d'''' die Dichtigkeit der Flüſſigkeit E, im Vergleich zum Waſſer, ausdrückt, ſo wird die Queckſilberſäule, welche der Säule a'''' von der Flüſſigkeit E Gleichgewicht hält, durch $a''''\frac{d''''}{\delta}$ ausgedrückt werden. Die Spannkraft des Gaſes in der Flaſche D wird demnach bezeichnet:

$$H + a''''\frac{d''''}{\delta}.$$

In der Flaſche C iſt der auf den Spiegel der Flüſſigkeit wirkende

§ 115. Die Analyſe des Stickoxydes wird mit Kalium in einem gekrümmten Glasrohr ebenſo, wie die des Stickoxyduls aus-

---

Druck die Summe des Druckes vom Gaſe der Flaſche D, $H + a'''' \frac{d''''}{\delta}$, und des von der Flüſſigkeitsſäule a''' in der Flaſche D ausgeübten Druckes; denn dieſe Säule muß das Gas herabdrücken, um aus C nach D zu gelangen. Iſt die Dichte der Flüſſigkeit D gleich d''', ſo wird die Höhe der Queckſilberſäule, welche der Flüſſigkeitsſäule a''' das Gleichgewicht hält, ausgedrückt ſein durch $a''' \frac{d'''}{\delta}$. Die Spannkraft des Gaſes in der Flaſche C iſt alſo:

$$H + a''' \frac{d'''}{\delta} + a'''' \frac{d''''}{\delta}.$$

In der Flaſche B iſt der Druck auf die Oberfläche der Flüſſigkeit zuſammengeſetzt aus dem Drucke des Gaſes in C, $H + a''' \frac{d'''}{\delta} + a'''' \frac{d''''}{\delta}$, und dem Drucke einer Queckſilberſäule, die der Säule a'' von der Flüſſigkeit C das Gleichgewicht hält. Wenn wir die Dichte der Flüſſigkeit C, mit Waſſer verglichen, durch d'' bezeichnen, ſo iſt die Höhe jener Queckſilberſäule ausgedrückt durch $a'' \frac{d''}{\delta}$. Folglich iſt die Spannkraft des Gaſes in der Flaſche B:

$$H + a'' \frac{d''}{\delta} + a''' \frac{d'''}{\delta} + a'''' \frac{d''''}{\delta}.$$

In dem Kolben A iſt endlich der Druck des Gaſes auf die Flüſſigkeit der vereinigte Druck des Gaſes in der Flaſche B, $H + a'' \frac{d''}{\delta} + a''' \frac{d'''}{\delta} + a'''' \frac{d''''}{\delta}$, und der der Säule a' von der Flüſſigkeit B; wenn die Dichte dieſer Flüſſigkeit, verglichen mit dem Waſſer, d' iſt, ſo iſt die Höhe der Queckſilberſäule, welche jener Säule a' das Gleichgewicht hält, $a' \frac{d'}{\delta}$. Die Spannkraft des Gaſes im Kolben A wird alſo ausgedrückt durch:

$$H + a' \frac{d'}{\delta} + a'' \frac{d''}{\delta} + a''' \frac{d'''}{\delta} + a'''' \frac{d''''}{\delta}.$$

Wenn alſo das Gas durch alle Flaſchen frei hindurchgeht, ſo ſind die Spannkräfte des Gaſes folgende:

geführt. Nach der Zerſetzung findet man das anfängliche Volum des Stickoxydes auf die Hälfte reducirt. Alſo enthält 1 Volum Stickoxyd ½ Volum Stickſtoff.

In der Flaſche E ..... H

„ „ „ D ..... $H + a'''' \frac{d''''}{\delta}$

„ „ „ C ..... $H + a'''' \frac{d''''}{\delta} + a''' \frac{d'''}{\delta}$

„ „ „ B ..... $H + a'''' \frac{d''''}{\delta} + a''' \frac{d'''}{\delta} + a'' \frac{d''}{\delta}$

In dem Kolben A ..... $H + a'''' \frac{d''''}{\delta} + a''' \frac{d'''}{\delta} + a'' \frac{d''}{\delta} + a' \frac{d'}{\delta}$

Denken wir uns jetzt, die Gasentwickelung im Kolben A höre auf, ohne daß der Experimentirende es bemerkt. Da nun die Abſorption des Gaſes durch die Flüſſigkeiten der Flaſchen B, C, D, E beſtändig fortſchreitet, ſo muß bald die Flüſſigkeit aus B in den Kolben A zurückſteigen, die Flüſſigkeit aus C wird nach B, die aus D nach C, und die aus E nach D zurückſteigen; die ganze Arbeit wird verdorben ſein.

Wenn dagegen, in Folge von chemiſchen Vorgängen, irgend eine der Leitungsröhren bc, b′c′, b″c″, b‴c‴ ſich verſtopfen ſollte, ſo wird die Spannkraft des Gaſes im Apparate unbegrenzt wachſen, nnd es kann eines der Gefäße vor dem verſtopften Rohre zerſprengt werden. Gewöhnlich wird dies den Kolben A treffen, weil er am wenigſten Widerſtand leiſtet.

Dieſe Gefahren werden gänzlich vermieden, wenn wir dem Apparate die in Fig. 185 dargeſtellte Einrichtung geben, nämlich wenn wir im Kork des Kolbens ein Sförmiges Sicherheitsrohr anbringen, und in den dritten Hals der Flaſchen gerade Sicherheitsröhren s′, s″, s‴, s⁗ befeſtigen, welche nur wenig in die Flüſſigkeiten eintauchen. Man ſieht leicht ein, daß dann keine Gefahr einer Exploſion ſein kann; denn, wenn die inneren Gaſe bedeutende Spannkraft erlangen, ſo drücken ſie die Flüſſigkeiten aus den Sicherheitsröhren heraus, und die Gaſe ſind dann in freier Verbindung mit der Atmoſphäre.

Aber auch ein Zurückſteigen kann bei dieſer Einrichtung nicht ſtattfinden; denn, wenn die Spannkraft des Gaſes in irgend einer der Flaſchen um die Kraft geringer als die der äußeren Atmoſphäre wird, welche der kleinen Flüſſigkeitsſäule zwiſchen dem Flüſſigkeitsſpiegel in der Flaſche

Zieht man von der Dichtigkeit des Stickoxydes . . . = 1,039
die halbe Dichtigkeit des Stickgaſes $\frac{0,972}{2}$ ab . . . . = 0,486
ſo bleibt. . . . . . = 0,553
was faſt genau die halbe Dichtigkeit des Sauerſtoffgaſes $\frac{1,1056}{2}$ iſt.

---

und der unteren Oeffnung des Sicherheitsrohrs das Gleichgewicht hält, ſo wird atmoſphäriſche Luft durch dies Rohr eindringen, und eine weitere

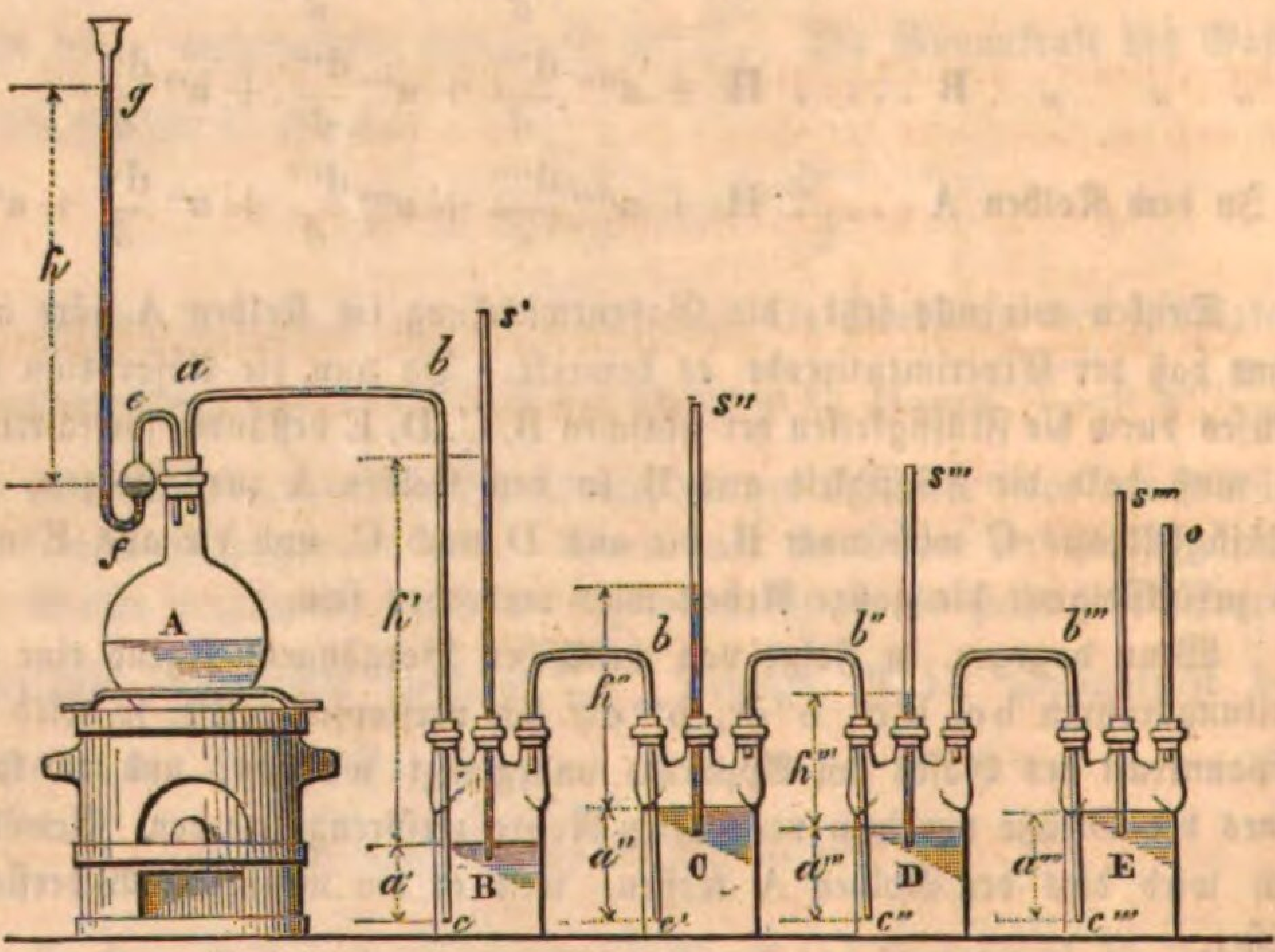


Fig. 185.

Abnahme der Spannkraft des inneren Gaſes hindern. Folglich können die Flüſſigkeiten in den Leitungsröhren nur zu geringer Höhe aufſteigen, und nie kann die Flüſſigkeit aus einem Behälter in den anderen zurückſteigen.

Die Höhen h, h', h'', h''', bis zu der die Flüſſigkeiten in den Sicherheitsröhren ſteigen werden, ſind leicht zu berechnen.

Die Säule h''' der in s''' gehobenen Flüſſigkeit entſpricht einer Queckſilberſäule von der Höhe $h''' \frac{d'''}{\delta}$; ſie hält aber auch der Spannkraft in der Flaſche D, $H + a'''' \frac{d''''}{\delta}$, wenn wir davon den Druck H der Atmo-

1 Volum Stickoxydgas enthält alſo:

½ Vol. Stickſtoff......	0,486
½ Vol. Sauerſtoff.....	0,552
	1,038

ohne Verdichtung; nach dem Gewichte iſt ſeine Zuſammenſetzung:

Stickſtoff............	46,66
Sauerſtoff..........	53,34
	100,00.

ſphäre abziehen, das Gleichgewicht; der Druck der Atmoſphäre wirkt ja auch auf die Oberfläche der Säule in s‴; man hat alſo:

$$h''' \frac{d'''}{\delta} = a'''' \frac{d''''}{\delta} \text{ und hieraus: } h'''' = a'''' \frac{d''''}{d'''}.$$

Die Säule h″ der in s″ gehobenen Flüſſigkeit entſpricht einer Queckſilberſäule von der Höhe $h'' \frac{d''}{\delta}$; ſie hält der um den Atmoſphärendruck H verminderten Spannkraft des Gaſes in der Flaſche C das Gleichgewicht. Alſo iſt:

$$h'' \frac{d''}{\delta} = a''' \frac{d'''}{\delta} + a'''' \frac{d''''}{\delta}$$

$$\text{und hieraus } h'' = a''' \frac{d'''}{d''} + a'''' \frac{d''''}{d''}.$$

Auf dieſelbe Weiſe würde man für die Höhe der Flüſſigkeit im Sicherheitsrohr s′ der Flaſche B den Ausdruck finden:

$$h' = a'' \frac{d''}{d'} + a''' \frac{d'''}{d'} + a'''' \frac{d''''}{d'}.$$

Die Höhe h, welche den Unterſchied im Niveau der Flüſſigkeit in den beiden Schenkeln des Sförmigen Rohrs im Kolben A ausdrückt, wird ſein, wenn wir mit d die Dichtigkeit der angewandten Chlorwaſſerſtoffſäure bezeichnen,

$$h = a' \frac{d'}{d} + a'' \frac{d''}{d} + a''' \frac{d'''}{d} + a'''' \frac{d''''}{d}.$$

Es geht hieraus hervor, daß die Sicherheitsröhren der Flaſchen um ſo länger ſein müſſen, je näher ſie dem Kolben A ſind, aus welchem ſich das Gas entwickelt.

Der in Fig. 185 dargeſtellte Apparat heißt ein Wulf'ſcher Apparat.

Die Analyſe dieſes Gaſes läßt ſich auch mit Waſſerſtoffgas im Eudiometer ausführen, wobei man dann die beim Stickoxydulgas entwickelte Methode (§ 112) befolgt.

Salpetrige Säure. NO^3.

§ 116. Die ſalpetrige Säure läßt ſich ſchwierig ganz rein darſtellen. Sie läßt ſich aus der folgenden Verbindung, der Unterſalpeterſäure, erhalten, die man betrachten kann als eine Verbindung von ſalpetriger Säure mit Salpeterſäure, $NO^5 + NO^3$. Man ſetzt der in einem Glasrohr gut abgekühlten Unterſalpeterſäure ſo viel Waſſer zu, als nöthig iſt, um mit der darin enthaltenen Salpeterſäure das Hydrat $NO^5 + 4HO$ zu bilden. Die Flüſſigkeit trennt ſich dann in zwei Schichten; die untere dunkelblaue Schicht iſt ſalpetrige Säure; die obere grüne Schicht iſt eine Auflöſung von ſalpetriger Säure in dem zweiten Hydrate der Salpeterſäure $NO^5 + 4HO$. Die ſalpetrige Säure iſt äußerſt flüchtig; ſie kocht bei 0°. Trotzdem iſt es nicht möglich, ſie ohne Zerſetzung zu deſtilliren, denn ſie zerſetzt ſich ſehr leicht in Stickoxydgas, was entweicht, und in Unterſalpeterſäure, die zurückbleibt. Erwärmt man die untere Schicht von ſalpetriger Säure in einer Retorte ganz gelinde, ſo entwickelt ſich viel Stickoxydgas, welches ein wenig unzerſetzte ſalpetrige Säure mit ſich fortführt, die man in einer ſehr ſtark abgekühlten Vorlage verdichten kann; der Siedepunkt der Flüſſigkeit in der Retorte ſteigt aber allmählig von 0° bis auf 28°. Die dann noch in der Retorte zurückgebliebene Flüſſigkeit iſt reine Unterſalpeterſäure.

Man erhält die ſalpetrige Säure auch, wenn man durch ein Uförmiges, in einer Kältemiſchung abgekühltes Glasrohr einen Gasſtrom leitet, der aus 4 Volumen Stickoxydgas und 1 Volum Sauerſtoffgas beſteht und aus paſſend regulirten Gaſometern herkommt. Die Kältemiſchung muß aus zerſtoßenem Eis und kryſtalliſirtem Chlorcalcium gemacht werden, wodurch die Temperatur bis auf — 40° erniedrigt wird. Es verdichtet ſich in dem ſo erkälteten Rohr eine blaue Flüſſigkeit. Wenn mehr Sauerſtoff zu=

gegen wäre, ſo würde ſich Unterſalpeterſäure bilden; aber auch bei den angegebenen Verhältniſſen der beiden Gaſe entſteht immer eine bedeutende Menge dieſer letzteren Verbindung.

Die ſalpetrige Säure bildet ſich auch häufig bei Einwirkung der Salpeterſäure auf organiſche Subſtanzen, wie z. B. auf Stärke; man erhält ſie aber in dieſem Falle ſtets mit viel Unterſalpeterſäure gemiſcht.

Mit ſehr kaltem Waſſer läßt ſich die ſalpetrige Säure miſchen, aber ſobald ſich die Temperatur etwas erhöht, zerſetzt ſie ſich in entweichendes Stickoxydgas und in Salpeterſäure, welche im Waſſer zurückbleibt.

Die ſalpetrige Säure läßt ſich leicht in Verbindung mit Baſen erhalten. Erhitzt man ſalpeterſaures Kali vorſichtig in einer ſchwer ſchmelzbaren Glasretorte, ſo beobachtet man in der erſten Periode der Zerſetzung nur eine Entwickelung von Sauerſtoffgas; erſt ſpäter nach ſtärkerer Erhitzung entwickelt ſich ein Gemenge von Stickgas und Sauerſtoffgas. Während der erſten Zerſetzungsperiode verwandelt ſich das ſalpeterſaure Kali ($KO + NO^5$) in ſalpetrigſaures Kali ($KO + NO^3$); wenn man alſo die weitere Zerſetzung hemmt, ſobald das entwickelte Gas Stickgas enthält, ſo erhält man in der Retorte einen Rückſtand, der hauptſächlich aus ſalpetrigſaurem Kali beſteht. Man kann daraus durch Alkohol das ſalpetrigſaure Kali auflöſen, während das ſalpeterſaure Salz nicht davon aufgelöſt wird. Gießt man in die Auflöſung des ſalpetrigſauren Kali eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd, ſo erhält man einen weißen Niederſchlag von ſalpetrigſaurem Silberoxyd.

§ 117. Die Zuſammenſetzung der ſalpetrigen Säure läßt ſich aus der Analyſe des ſalpetrigſauren Silberoxydes ableiten; dieſes hat die Formel ($AgO + NO^3$). 10 Gramm deſſelben hinterlaſſen nach dem Glühen 7,013 gr. metalliſches Silber, was 7,532 gr. Silberoxyd entſpricht, welches in 10 Gr. des ſalpetrigſauren Salzes enthalten. Die Gewichtsmenge der ſalpetrigen Säure iſt demnach in 10 Gr. des Silberſalzes: 2,468 gr.

In einem anderen Verſuche zerſetzt man 10 Gramm ſalpetrigſaures Silberoxyd in einem Glasrohr mit metalliſchem Kupfer,

wobei man ganz ſo verfährt, wie oben (§ 108) bei der Analyſe des ſalpeterſauren Bleioxydes angegeben iſt, und das entwickelte Stickgas aufſammelt.

Aus dieſem Verſuche ergiebt ſich, daß 2,468 gr. ſalpetrige Säure enthalten:

Stickſtoff	0,910
Sauerſtoff	1,558
	2,468;

folglich enthalten 100 ſalpetrige Säure:

Stickſtoff	36,84
Sauerſtoff	63,16
	100,00;

dies giebt 1 Vol. Stickſtoff.......	0,9713
1 ½ Vol. Sauerſtoff....	1,6584
	2,6297.

Setzt man nämlich die Proportion an:

$$2{,}6297 : 0{,}9713 = 100 : x$$

ſo findet ſich daraus die Menge Stickſtoff, welche in 100 Theilen ſalpetriger Säure enthalten iſt

$$x = 36{,}93,$$

was ſehr wenig von der durch den direkten Verſuch gefundenen Menge abweicht.

Unterſalpeterſäure. NO^4.

§ 118. Wir ſahen oben (§ 105) bei der Bereitung der Salpeterſäure, daß ſich zu Anfang und zu Ende der Operation reichliche gelbrothe Dämpfe zeigen. Dieſe Erſcheinung zeigt ſich vorzüglich dann, wenn wir 1 Aeq. concentrirte Schwefelſäure auf 1 Aeq. ſalpeterſaures Kali wirken laſſen; die Hälfte der Salpeter=

ſäure, die dann erſt bei einer hohen Temperatur frei wird, zerſetzt ſich in Unterſalpeterſäure und in Sauerſtoff; die Unterſalpeterſäure löſt ſich dann in dem unzerſetzt überdeſtillirten Einfach-Salpeterſäurehydrate. Um eine beträchtliche Menge Unterſalpeterſäure zu erhalten, braucht man nur die ſo erhaltene Säure vorſichtig zu deſtilliren und die Vorlage ſehr ſtark abzukühlen.

In Geſtalt von gelbrothen Dämpfen erhält man dies Produkt, wenn man Stickoxydgas mit überſchüſſigem Sauerſtoffgaſe mengt.

Die beſte Bereitungsart der Unterſalpeterſäure beſteht aber darin, daß man ſalpeterſaures Bleioxyd zuerſt wohl austrocknet, um es von ſeinem hygrometriſchen Waſſer zu befreien; in die Verbindung des Salzes tritt nämlich kein Waſſer ein; man erhitzt dann das trockne Salz in einer Retorte aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe (Fig. 186), oder in einer Retorte aus gewöhnlichem Glaſe, die außen gut mit Thon beſchlagen iſt. Die Retorte wird mit einem zweckmäßig abgekühlten Recipienten verbunden, in dem ſich die Unterſalpeterſäure verdichtet.

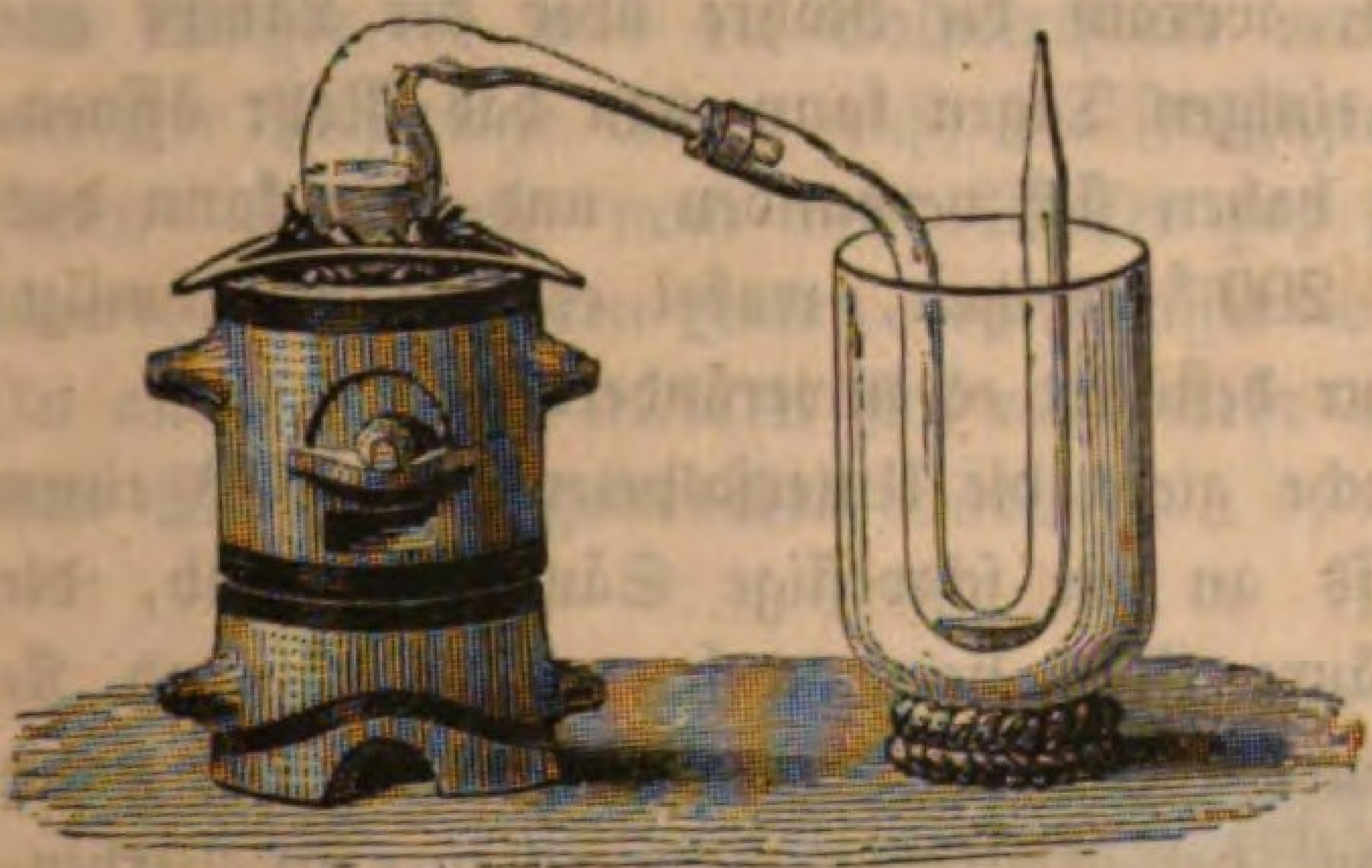


Fig. 186.

§ 119. Die Unterſalpeterſäure iſt eine orangegelbe Flüſſigkeit von 1,42 Dichtigkeit; ſie kocht bei + 28 ° und gefriert bei — 13,5 °. Ihr Dampf iſt dunkelroth und hat eine Dichtigkeit von 1,72.

Die Unterſalpeterſäure iſt keine beſondere Säure; denn ſie bildet mit den Baſen keine unterſalpeterſauren Salze, ſondern ſtets erhält man ſtatt dieſer ein Gemenge von ſalpeterſaurem mit ſalpetrigſaurem Salze. Es iſt folglich viel paſſender dieſe Subſtanz als eine Verbindung von Salpeterſäure mit ſalpetriger Säure zu betrachten. Es iſt auch wirklich: $2NO^4 = NO^5 + NO^3$.

Man kann die Unterſalpeterſäure auch betrachten als eine Verbindung entſprechend dem Einfach-Salpeterſäurehydrate, worin die ſalpetrige Säure die Stelle des Waſſers vertritt. Wir ſahen oben, daß das Waſſer wirklich die Unterſalpeterſäure zerſetzt, unter Bildung von Vierfach-Salpeterſäurehydrat und von ſalpetriger Säure, die frei wird.

Die ſalpetrige Säure verhält ſich gegen mehrere ſtarke Säuren wie eine ſchwache Baſis. So verbindet ſie ſich mit der Schwefelſäure zu einer kryſtalliſirten Verbindung ($NO^3 + 2SO^3$), die man auf folgende Art erhält: man miſcht in einer vorher zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre flüſſige ſchweflige Säure und Unterſalpeterſäure, worauf die Röhre über der Lampe geſchloſſen wird. Nach einigen Tagen kann man das Rohr öffnen, die beiden Subſtanzen haben ſich verbunden, und man kann das feſte Produkt bis auf 200° erhitzen, wobei es endlich ſchmilzt. Bei höherer Temperatur deſtillirt es unverändert über.

Bei dieſem Verſuche giebt die Unterſalpeterſäure NO^4 einen Theil ihres Sauerſtoffs an die ſchweflige Säure SO^2 ab, die dadurch in Schwefelſäure SO^3 verwandelt wird, während ſie ſelbſt in ſalpetrige Säure NO^3 übergeht; von dieſer tritt dann aber nur die Hälfte mit der gebildeten Schwefelſäure in Verbindung, die andere Hälfte bleibt als flüſſige ſalpetrige Säure zurück. Der Vorgang hiebei läßt ſich durch die folgende Gleichung darſtellen:

$$2SO^2 + 2NO^4 = (NO^3 + 2SO^3) + NO^3.$$

Dieſe Verbindung löſt ſich in concentrirter Schwefelſäure unverändert auf; einer Schwefelſäure, die mehr Waſſer enthält, entzieht ſie Waſſer und bildet damit ein Hydrat, welches ſich oft in Kryſtallen abſetzt. Dieſe Kryſtalle bilden ſich zuweilen bei der Fabrikation der Schwefelſäure, wie wir bald ſehen werden. In Berührung mit Waſſer oder mit ſehr verdünnter Schwefelſäure zerſetzt ſich die Verbindung, wobei Schwefelſäure und ſalpetrige Säure frei werden.

Die Farbe der Unterſalpeterſäure verändert ſich ſehr mit der Temperatur; während ſie bei einer Temperatur über 15°

orangeroth erſcheint, iſt ſie bei 0° gelb und bei — 10° faſt farblos.

Die Unterſalpeterſäure zerſetzt ſich in Berührung mit Waſſer in Salpeterſäure und in ſalpetrige Säure. Nun haben wir geſehen, daß ſich die ſalpetrige Säure in Salpeterſäure, je nach der Concentration derſelben, in verſchiedenen Verhältniſſen auflößt, und daß auf dieſe Weiſe ſehr verſchieden gefärbte Flüſſigkeiten entſtehen. Daraus folgt, daß ſich bei der Zerſetzung der Unterſalpeterſäure mit wenig Waſſer Einfach-Salpeterſäurehydrat $NO^5 + HO$ bildet, welches viel ſalpetrige Säure auflößt und eine braune oder gelbe Flüſſigkeit bildet. Vergrößert man den Zuſatz von Waſſer, ſo wird die Salpeterſäure verdünnter und lößt nun weniger ſalpetrige Säure auf; die Flüſſigkeit iſt dann grün gefärbt. Setzt man noch mehr Waſſer zu, ſo wird die Flüſſigkeit blau; durch ferneren Zuſatz von Waſſer wird ſie endlich farblos. In allen Fällen entwickelt ſich eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von gelbrothen Dämpfen.

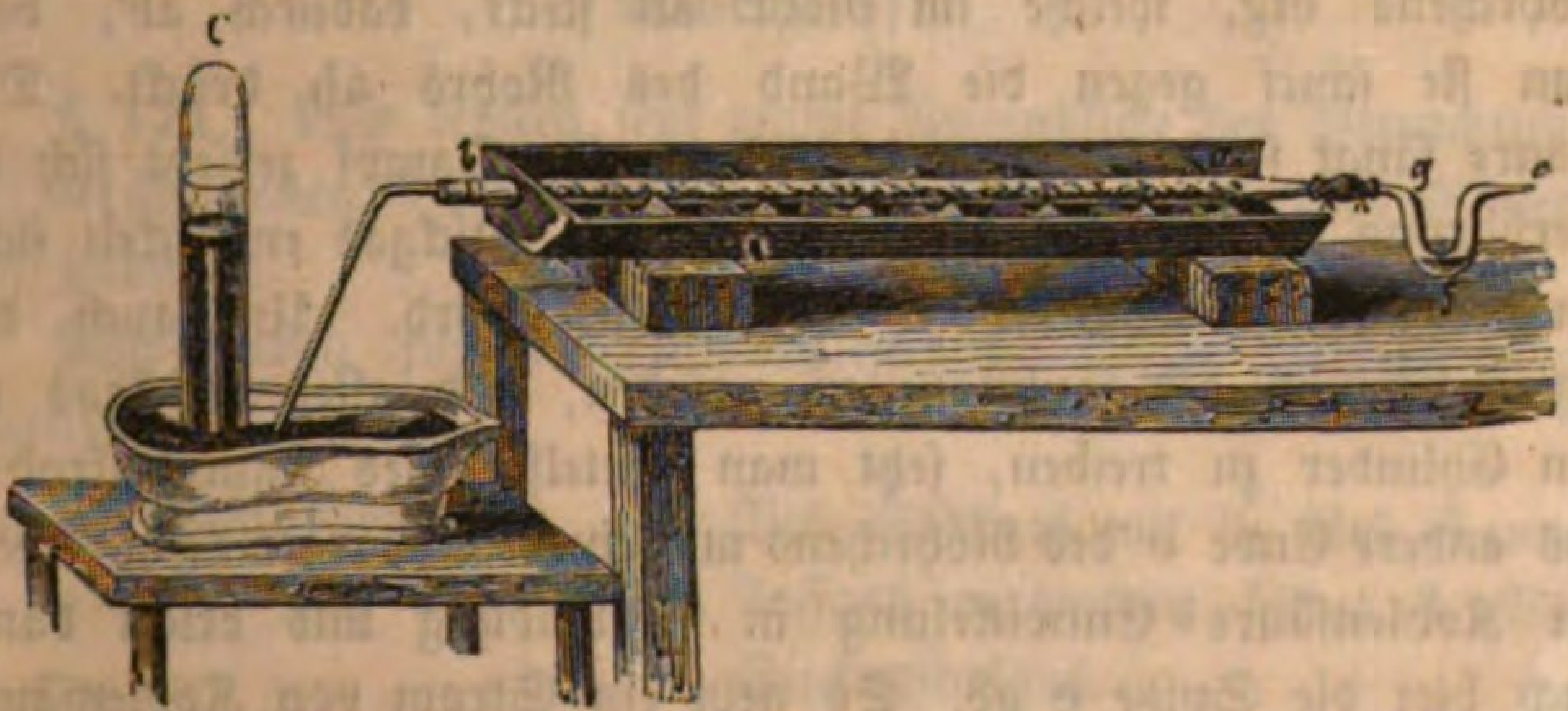


Fig. 187.

Analyſe der Unterſalpeterſäure.

§ 120. Man bringt eine beſtimmte Menge dieſer Säure in ein gebogenes Rohr efg, an beiden Enden ausgezogen, wie es Figur 187 zeigt. Dies Rohr iſt zuerſt leer gewogen, und darauf wieder, nachdem die Flüſſigkeit hineingebracht iſt, und

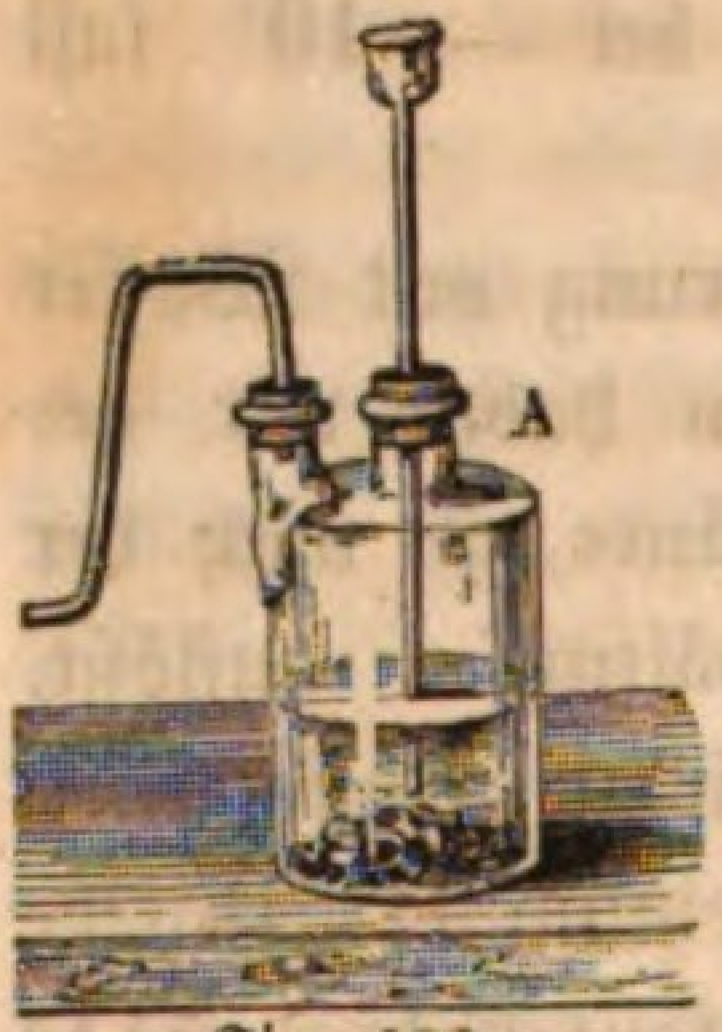


Fig. 188.

beide Enden vor der Lampe geſchloſſen ſind; die Gewichtszunahme des Rohrs ergiebt die Menge der eingefüllten Subſtanz. Eins der ausgezogenen Enden wird dann in ein Rohr ab befeſtigt, welches mit metalliſchem Kupfer gefüllt und am Ende a ausgezogen iſt; man befeſtigt es mittelſt eines Kautſchukrohrs.

Durch den Kork der Mündung des Rohrs bei b geht ein gebogenes Glasrohr, um die Gaſe in einen Cylinder zu leiten, der in einer kleinen Queckſilberwanne ſteht. Jetzt wird die im Rohr ab enthaltene Luft vollſtändig ausgetrieben durch einen Kohlenſäureſtrom aus einem Apparate (Fig. 188), der an dem ausgezogenen Ende a des Rohrs angebracht wird, bevor das Röhrchen mit Unterſalpeterſäure daran befeſtigt iſt. Iſt die Luft völlig ausgetrieben und ſtatt des Kohlenſäureapparates das Röhrchen in a befeſtigt, ſo erhitzt man das Rohr ab zum Rothglühen, und bricht dann die Spitze des Röhrchens efg, welche im Rohr ab ſteckt, dadurch ab, daß man ſie ſchief gegen die Wand des Rohrs ab drückt. Die Säure fängt ſogleich an zu deſtilliren, ihr Dampf zerſetzt ſich in Berührung mit dem erhitzten Kupfer, und Stickgas entwickelt ſich, was dann im Cylinder C aufgefangen wird. Um auch die letzten Spuren der Subſtanz zu zerſetzen, und alles Stickgas in den Cylinder zu treiben, ſetzt man mittelſt eines Kautſchukrohrs das andere Ende e des Röhrchens mit einem Apparate (Fig. 188) zur Kohlenſäure-Entwickelung in Verbindung und bricht dann auch hier die Spitze e ab. So geht ein Strom von Kohlenſäure durch den ganzen Apparat, und treibt auch die letzten Spuren von Stickgas unter den Cylinder C. Die Meſſung des Gaſes geſchieht hier unter Beobachtung derſelben Vorſichtsmaaßregeln, die wir ſchon oben (§ 108) bei der Analyſe des ſalpeterſauren Bleioxydes beſchrieben haben.

Man findet auf dieſe Weiſe, daß die Unterſalpeterſäure beſteht aus:

Stickſtoff	30,43
Sauerſtoff	69,57
	100,00

Oder nach Volumen:

½	Vol. Stickſtoff	0,4856
1	Vol. Sauerſtoff	1,1056
		1,5912,

woraus 1 Vol. Unterſalpeterſäure entſteht; denn der direkte Verſuch hat für die Dichte ihres Dampfes ergeben: 1,62, was nur um ſehr wenig die oben erhaltene Summe übertrifft. Ferner finden wir aus der Proportion:

$$1,5912 : 0,4856 = 100 : x$$

für die in 100 Theilen Unterſalpeterſäure enthaltene Menge Stickſtoff

$$x = 30,51,$$

was von der oben gefundenen Zahl ſehr wenig abweicht.

Rückblick auf die Verbindungen des Stickſtoffs mit Sauerſtoff.

§ 121. Wir wollen jetzt einige Augenblicke der Betrachtung der verſchiedenen Verbindungen des Stickſtoffs mit dem Sauerſtoff widmen.

Wir haben für die Zuſammenſetzung dieſer Verbindungen folgendes gefunden:

1° Stickoxydul ..... 1 Vol. Stickgas mit ½ Vol. Sauerſtoffgas verbunden bildet 1 Vol. Stickoxydulgas.

2° Stickoxydgas .... 1 Vol. Stickgas mit 1 Vol. Sauerſtoffgas verbunden bildet 2 Vol. Stickoxydgas.

3° Salpetrige Säure. 1 Vol. Stickgas verbunden mit 1½ Vol. Sauerſtoffgas. Wir wiſſen nicht was für ein Vol. die ſalpetrige Säure im Gaszuſtande einnehmen würde, weil ſie ſich ſo ſehr leicht zerſetzt.

4° Unterſalpeterſäure. 1 Vol. Stickgas verbunden mit 2 Vol. Sauerſtoffgas bildet 2 Vol. Gas der Unterſalpeterſäure.

5. Salpeterſäure ... 1 Vol. Stickgas verbunden mit 2½ Vol. Sauerſtoffgas. Ihr Vol. im Gaszuſtande iſt unbekannt, weil wir ſie noch nicht im iſolirten Zuſtande kennen.

Zuerſt fällt hier der Umſtand auf, daß die Verhältniſſe zwiſchen Sauerſtoff und Stickſtoff in allen dieſen Verbindungen äußerſt einfache ſind; 1 Volum Stickſtoff nimmt nämlich auf ½, 1, 1½, 2, 2½ Vol. Sauerſtoffgas. Ferner ſteht das Volum der Verbindungen in Gasform, inſofern es bisher möglich war, dieſes zu meſſen, zu den Volumen der gaſigen Beſtandtheile in ſehr einfachen Verhältniſſen; ſo daß wir wohl darauf aufmerkſam machen können, wie wir hier eine völlige Beſtätigung des oben (§ 85) ausgeſprochenen Geſetzes finden.

Im Stickoxydul bildet 1 Vol. Stickgas mit ½ Vol. Sauerſtoffgas 1 Vol. Stickoxydulgas, oder, was daſſelbe bedeutet: 2 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerſtoffgas bilden 2 Vol. Stickoxydulgas; da ſich alſo 3 Vol. der zuſammentretenden Gaſe zu 2 Vol. verdichten, ſobald ſie ſich verbinden, ſo beträgt hier die Verdichtung ⅓.

Ebenſo bilden ſich aus der Verbindung von 1 Vol. Stickgas mit 2 Vol. Sauerſtoff 2 Vol. gasförmige Unterſalpeterſäure, die Verdichtung iſt alſo, wie beim Stickoxydul, ⅓.

Nun ſahen wir oben (§ 84), daß ſich 2 Vol. Waſſerſtoffgas mit 1 Vol Sauerſtoffgas zu 2 Vol. Waſſergas verbinden; hier tritt alſo dieſelbe Verdichtung ein, wie in den beiden vorhergehenden Fällen.

Auf dieſe Weiſe, geſtützt auf Anologie, haben die Chemiker als Geſetz aufgeſtellt: wenn 2 Vol. eines einfachen Gaſes ſich mit 1 Vol. eines anderen einfachen Gaſes verbinden, ſo nimmt die Verbindung den Raum von 2 Vol. ein. Wir werden dies Geſetz nicht als bewieſen anſehn,

weil es ſich nur auf drei Beiſpiele ſtützt; doch werden wir nicht verſäumen bei ſich darbietender Gelegenheit auf neue Beiſpiele hinzuweiſen, welche es beſtätigen.

Im Stickoxydgaſe iſt 1 Vol. Stickgas mit 1 Vol. Sauerſtoffgas verbunden, woraus 2 Vol. Stickoxydgas hervorgehen. Das Volum der gebildeten Verbindung iſt hier alſo gleich der Summe der Volume der Beſtandtheile; ſo daß keine Verdichtung ſtatt findet. Wir werden in der Folge noch mehr Beiſpiele finden, wo ſich gleiche Volumen einfacher Gaſe ohne Verdichtung verbinden, und werden, bis ſicher feſtgeſtellte Thatſachen beweiſen, daß dieſes Geſetz nicht allgemein gültig iſt, ebenfalls der Analogie nach als Geſetz aufſtellen, daß, wenn ſich gleiche Volume von zwei einfachen Gaſen verbinden, die Verbindung ohne Verdichtung ſtatt findet, d. h. daß das Volum der gasförmigen Verbindung die Summe der Volume der gasförmigen Beſtandtheile iſt.

Wenn wir die Zuſammenſetzung der verſchiedenen Sauerſtoffverbindungen des Stickſtoffs, ſtatt auf 1 Vol. Stickgas auf 2 Vol. Stickgas beziehen, ſo haben wir:

1° Stickoxydulgas.	2 Vl. Stickſt.,	1 Vl. Sauerſt.	bilden	2 Vl. Stickoxydul.
2° Stickoxydgas ..	2 „	2 „		4 „ Stickoxyd.
3° Salpetr. Säure.	2 „	3 „		„ unbekannt.
4° Unterſalpeterſ. .	2 „	4 „		4 „ Unterſalpſ.
5° Salpeterſäure..	2 „	5 „		„ unbekannt.

Die Sauerſtoffvolume, die ſich mit 2 Vol. Stickſtoff verbinden, folgen alſo ganz den natürlichen Zahlenverhältniſſen 1 : 2 : 3 : 4 : 5, und zeigen demnach die möglichſt einfachen Verhältniſſe. Wenn wir dieſe 2 Vol. Stickſtoff zur Einheit annehmen, und ſie Volum-Aequivalent des Stickgaſes nennen, ſo können wir dann dies Volum mit dem Zeichen N bezeichnen. Da wir bereits als Volum-Aequivalent des Sauerſtoffgaſes 1 Volum dieſes Gaſes durch den Buchſtaben O bezeichnet haben, ſo werden demnach die Formeln für die fünf Verbindungen zwiſchen Stickſtoff und Sauerſtoff folgende ſein:

1° Stickoxydul .... NO, Aequivalent: 2 Volume;

2° Stickoxyd ..... NO^2, Aequivalent: 4 Volume;

3° Salpetrige Säure NO^3, Aequivalent: von unbekanntem Volum;

4° Unterſalpeterſäure. NO^4, Aequivalent: 4 Volume;

5° Salpeterſäure ... NO^5, Aequivalent: von unbekanntem Volum.

Wir haben oben (§ 111) geſehen, daß 100 Theile Stickoxydul dem Gewichte nach enthalten:

Stickſtoff	63,63
Sauerſtoff	36,37
	100,00.

Anſtatt nun dieſe Zuſammenſetzung auf 100 Theile Stickoxydul zu beziehen, wollen wir ſie nun auf 100 Theile Sauerſtoff beziehen, nämlich auf die Gewichtsmenge deſſelben, welcher wir den Namen: Gewichts-Aequivalent des Sauerſtoffs gegeben haben. Wir erhalten dann:

1° Stickoxydul	Stickſtoff ...	175,00	
	Sauerſtoff ..	100,00	
	Dieſe bilden ...	275,00	Stickoxydul.

Beziehen wir jetzt die Zuſammenſetzung aller andern Sauerſtoff-Verbindungen des Stickſtoffs auf die Gewichtsmenge von 175 Stickſtoff, ſo finden wir, daß ſie ſich auf dieſe Weiſe äußerſt einfach darſtellen und behalten laſſen:

2° Stickoxyd	Stickſtoff ...	175,00	
	Sauerſtoff ..	200,00	
	Dieſe bilden ...	375,00	Stickoxyd.
3° Salpetrige Säure.	Stickſtoff ...	175,00	
	Sauerſtoff ..	300,00	
	Dieſe bilden ...	475,00	ſalpetrige Säure.
4° Unterſalpeterſäure.	Stickſtoff ...	175,00	
	Sauerſtoff ..	400,00	
	Dieſe bilden ...	575,00	Unterſalpeterſ.

5° Salpeterſäure . . .	Stickſtoff . . .	175,00
	Sauerſtoff . .	500,00
	Dieſe bilden . . .	675,00 Salpeterſäure.

Dieſe 175 Gewichtstheile Stickſtoff wollen wir beſonders bezeichnen und zwar durch den Namen Gewichts-Aequivalent des Stickſtoffs; ſo haben wir natürlich für dieſe verſchiedenen Verbindungen:

1° Stickoxydul	$N = 175,00$
	$O = 100,00$
	$NO = 275,00 =$ Gewichts-Aequival. des Stickoxyduls.
2° Stickoxyd	$N = 175,00$
	$2O = 200,00$
	$NO^2 = 375,00 =$ Gewichts-Aequival. des Stickoxydes.
3° Salpetrige Säure.	$N = 175,00$
	$3O = 300,00$
	$NO^3 = 475,00 =$ Gewichts-Aequival. der ſalpetr. Säure.
4° Unterſalpeterſäure.	$N = 175,00$
	$4O = 400,00$
	$NO^4 = 575,00 =$ Gewichts-Aequival. der Unterſalpeterſ.
5° Salpeterſäure . . .	$N = 175,00$
	$5O = 500,00$
	$NO^5 = 675,00 =$ Gewichts-Aequival. der Salpeterſäure.

Indem wir das Gewicht von 175 Stickſtoff wählten, um darauf die Zuſammenſetzung dieſer verſchiedenen Verbindungen zu beziehen, ſind wir zu dem Reſultate gelangt, daß die Gewichtsmengen von Sauerſtoff, die mit jenem Gewichte von Stickſtoff

die verſchiedenen Verbindungen bilden, ſich als Multipla nach den einfachen Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5 von 100 Gewichtstheilen Sauerſtoff ergeben; alſo von dem Gewichte Sauerſtoff, welches wir ſchon früher als Einheit feſtſetzten und als Aequivalent des Sauerſtoffs bezeichneten. Wir hätten ein anderes beliebiges Gewicht Stickſtoff zur Einheit wählen und darauf die Zuſammenſetzung aller Verbindungen beziehen können, jedoch würden wir dann, wie leicht einzuſehen, keine ſo einfachen und leicht zu behaltenden Zahlen erhalten haben. Dieſe große Einfachheit beſtimmt uns hier das Gewicht 175 Stickſtoff vorzugsweiſe zu beachten und es Aequivalent des Stickſtoffs zu nennen. Wir werden ſpäter durch andere Betrachtungen dieſe Wahl gerechtfertigt ſehen.

Nun wollen wir ſehen, wie wir die Zuſammenſetzung der verſchiedenen Sauerſtoff-Verbindungen des Stickſtoffs nach der Atomen-Theorie ausdrücken werden:

Stickoxydul . . . . . = 2	Atom.	Stickſtoff	verbunden mit	1	Atom.	Sauerſt.
Stickoxyd . . . . . . = 2	„	„	„	2	„	„
Salpetrige Säure. = 2	„	„	„	3	„	„
Unterſalpeterſäure. = 2	„	„	„	4	„	„
Salpeterſäure . . . = 2	„	„	„	5	„	„

Wählen wir das Zeichen N für ein Atom Stickſtoff, ſo ſind die Formeln für 1 Atom dieſer Verbindungen folgende:

Stickoxydul . . . . . $N^2 O$.
Stickoxyd . . . . . . $N^2 O^2$.
Salpetrige Säure. $N^2 O^3$.
Unterſalpeterſäure. $N^2 O^4$.
Salpeterſäure . . . $N^2 O^5$.

Wählen wir endlich für das Doppelatom N^2 das Zeichen N̶, und bezeichnen wir die Zahl der Sauerſtoffatome durch eine entſprechende Anzahl Punkte, die über das Zeichen N̶ geſetzt werden, ſo haben wir:

Stickoxydul . . . . . $\dot{\text{N̶}}$.
Stickoxyd . . . . . . $\ddot{\text{N̶}}$.

Salpetrige Säure. $\dddot{\bar{N}}$.

Unterſalpeterſäure. $\ddddot{\bar{N}}$.

Salpeterſäure . . . $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$.

Das Gewicht eines Atoms Stickſtoff wird übrigens die Hälfte des Gewichtes eines Aequivalentes ſein, nämlich 87,5.

Verbindung des Stickſtoffs mit dem Waſſerſtoff.

Ammoniak. NH^3.

§ 122. Waſſerſtoff und Stickſtoff bilden eine gasförmige unter dem Namen Ammoniak bekannte Verbindung. Dieſen Namen hat der Körper von den alten Chemikern erhalten, und er iſt bis jetzt beibehalten, obgleich er eine Ausnahme macht von den Regeln unſerer Namenbildung.

Waſſerſtoffgas und Stickgas laſſen ſich nicht direct mit einander verbinden. Läßt man aber ſehr oft den elektriſchen Funken durch Gemenge beider Gaſe hindurchgehen, ſo findet, vorzüglich bei Gegenwart ſaurer Dämpfe, eine Verbindung und Bildung einer geringen Menge von Ammoniak ſtatt. Wahrſcheinlich verdankt das ſalpeterſaure Ammoniak, was man im Gewitterregen findet, einem Vorgange der Art ſeine Entſtehung.

Sehr leicht dagegen verbinden ſich die beiden Gaſe, wenn ſie im Augenblicke, wo ſie aus einer Verbindung frei werden, in statu nascenti, wie man dies kurz bezeichnet, mit einander in einer Flüſſigkeit in Berührung kommen. Ein Stück Eiſen, was an der Luft roſtet, veranlaßt faſt ſtets die Bildung kleiner Mengen von Ammoniak. Die Waſſerſchicht, welche das Eiſen überzieht, löſt die Gaſe der atmoſphäriſchen Luft auf, ihr Sauerſtoff verbindet ſich mit dem Eiſen zu Eiſenoxyd, das Oxydhäutchen bildet mit dem Metalle ein voltaiſches Element, ſtark genug, um das Waſſer zu zerſetzen. Der Sauerſtoff, der hierdurch frei wird, ver-

bindet ſich mit einer neuen Menge von Eiſen, und der Waſſerſtoff, der ſich nun im Augenblicke, wo er in Freiheit geſetzt wird, mit dem im Waſſer gelöſten Stickſtoff in Berührung findet, bildet mit dieſem Ammoniak. Die Gegenwart der Kohlenſäure in der Luft erleichtert dieſe Bildung noch.

Wenn man Zink in mit Waſſer verdünnter Salpeterſäure auflöſt, ſo findet ſich in der Flüſſigkeit eine merkliche Menge ſalpeterſaures Ammoniak. Dieſe Bildung erklärt ſich folgendermaßen: Bei der Auflöſung von Zink in ſehr verdünnter Salpeterſäure entwickelt ſich Waſſerſtoffgas, und es bildet ſich ſalpeterſaures Zinkoxyd. Der Vorgang iſt dabei derſelbe, wie der bei Berührung des Zinks mit verdünnter Schwefelſäure. Bringt man aber Zink in concentrirte Salpeterſäure, ſo oxydirt ſich das Zink auf Koſten der Salpeterſäure, der es einen Theil ihres Sauerſtoffs entzieht, es bildet ſich auch ſalpeterſaures Zinkoxyd unter Entwickelung von Stickgas und von deſſen Oxyden. Wählt man endlich Salpeterſäure von mittlerer Concentration zur Auflöſung des Zinks, ſo finden beide obige Vorgänge zugleich ſtatt, das Zink oxydirt ſich ſowohl auf Koſten des Waſſers, als auch auf Koſten der Salpeterſäure; indem beiden Sauerſtoff entzogen wird, entwickelt ſich ein Gemenge von Waſſerſtoffgas und Stickgas. Indem dieſe beiden Gaſe im Moment ihres Freiwerdens zuſammentreffen, verbinden ſie ſich und erzeugen Ammoniak. In dieſem Falle findet man eine große Menge ſalpeterſaures Ammoniak in der Flüſſigkeit; noch mehr Ammoniak erzeugt ſich beim Auflöſen des Zinks in einer Miſchung aus Schwefelſäure und verdünnter Salpeterſäure. Man gießt zuerſt die etwas verdünnte Schwefelſäure auf das Zink und tröpfelt nun ſo lange Salpeterſäure hinzu, bis die Entwickelung von Waſſerſtoffgas ganz aufgehört hat; das Zink fährt fort ſich aufzulöſen, ohne daß ſich Waſſerſtoffgas entwickelte, welches völlig in der Flüſſigkeit im Ammoniak zurückbleibt

In der Folge werden wir noch viele ähnliche Thatſachen nachweiſen. Gaſe, welche ſich nicht verbinden, wenn man ſie im gasförmigen Zuſtande miſcht, treten oft mit einander in Ver-

bindung im Moment, wo ſie in der nämlichen Flüſſigkeit frei werden. Man ſagt dann, ſie verbinden ſich **in statu nascenti.**

Die thieriſchen Stoffe geben beim Glühen, wenn ſie dabei vor der Luft geſchützt ſind, eine beträchtliche Menge kohlenſaures Ammoniak als Deſtillationsprodukt. Man löſt dieſes kohlenſaure Ammoniak in Chlorwaſſerſtoffſäure, und verwandelt es ſo in chlorwaſſerſtoffſaures Ammoniak, welches im Handel Salmiak heißt.

Man ſtellt das Ammoniakgas dar durch Erhitzen eines Gemiſches von 1 Th. Salmiak und 2 Th. gebrannten Kalk, beides feingepulvert, in einem Kolben (Fig. 189).

Chlorwaſſerſtoffſ. Ammoniak. } Ammoniak.
Chlorwaſſerſtoffſ. } Chlor ....
Waſſerſtoff. } Waſſer.
Kalk .... } Sauerſtoff .... } Waſſer.
Calcium .... } Chlorcalcium.
(Chlor + Calcium = Chlorcalcium; Waſſerſtoff + Sauerſtoff = Waſſer.)

Es bildet ſich alſo Chlorcalcium, Waſſer und Ammoniakgas,

$$(NH^3 + HCl) + CaO = NH^3 + CaCl + HO;$$

das Waſſer wird durch den überſchüſſigen Kalk zurückgehalten, der mit großer Begierde das Waſſer anzieht. Will man das Gas aber völlig trocken haben, ſo macht die, zumal gegen das Ende, bedeutend ſteigende Temperatur und die daraus folgende Entwickelung von Waſſerdampf es nothwendig, daß man das Gas durch ein Rohr gehen läßt, welches mit Stückchen von Aetzkali gefüllt iſt, wo dann alle Feuchtigkeit gebunden wird. Man darf hier kein Chlorcalcium zum Trocknen des Gaſes anwenden, weil dieſes in der Kälte eine große Menge Ammoniakgas verſchluckt.

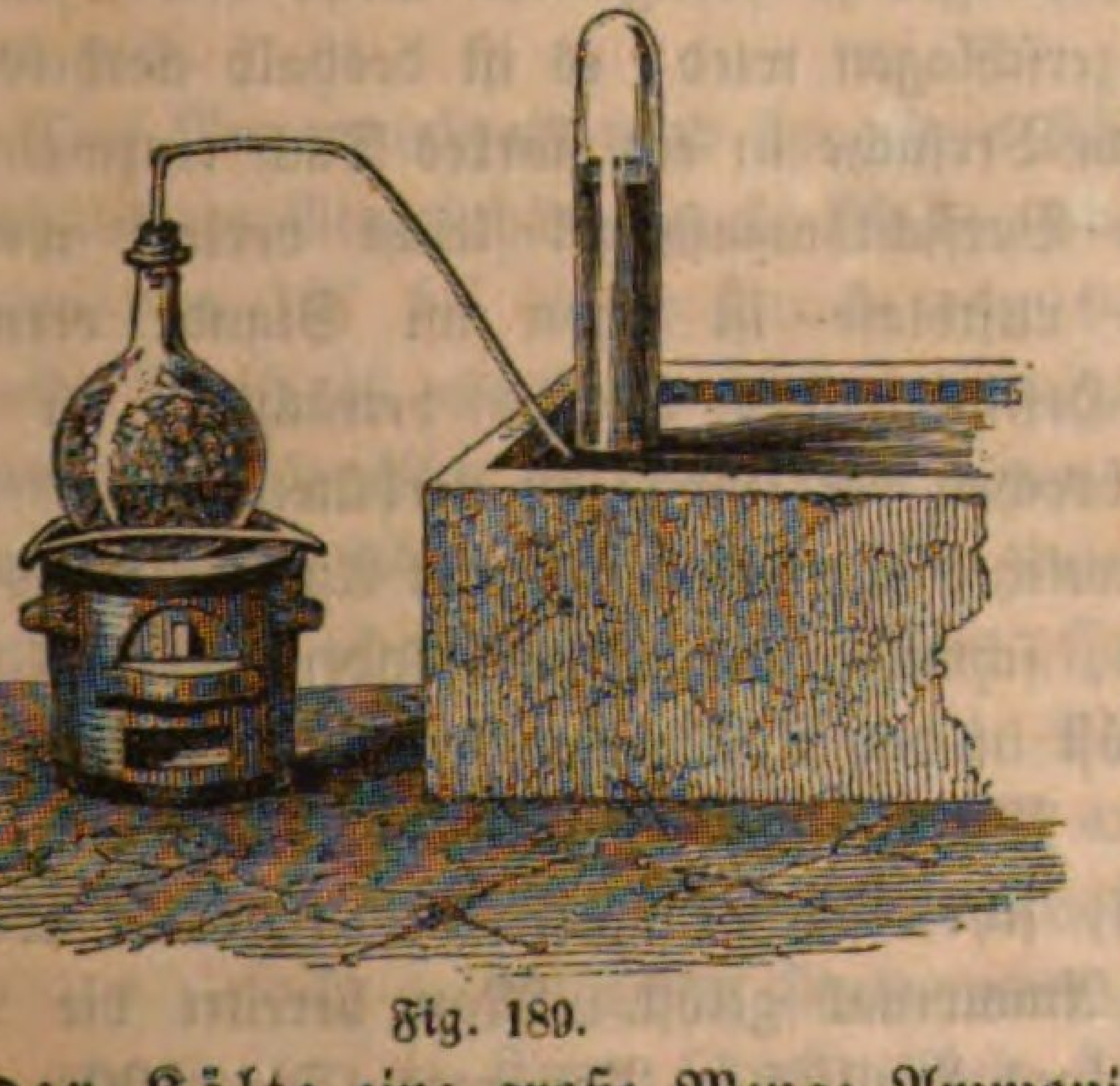


Fig. 189.

Die Entwickelung des Ammoniakgaſes beginnt ſchon in der Kälte, während man Kalk und Salmiakpulver zuſammen miſcht.

§ 123. Das Ammoniak iſt ein farbloſes Gas, von ſehr ſtarkem Geruch, welcher zu Thränen reizt. Seine Dichte iſt 0,597. Es iſt ein ſehr kräftiges Alkali, welches durch Säuren geröthete Lakmustinktur wieder bläut, auch neutraliſirt es völlig die ſtärkſten Säuren z. B. Schwefelſäure.

Das Ammoniakgas iſt ſehr leicht löslich im Waſſer; die Auflöſung findet faſt augenblicklich ſtatt, was ſich durch folgenden Verſuch zeigen läßt:

Man füllt einen Cylinder über der Queckſilberwanne vollſtändig mit ganz reinem Ammoniakgaſe; man bringt nun eine Untertaſſe unter den Cylinder und hebt ihn darin ſtehend und durch eine mitherausgehobene hinreichende Menge Queckſilber abgeſperrt, aus der Wanne und ſtellt ſo das Ganze auf den Boden einer Schale mit Waſſer. Bis jetzt war das Ammoniakgas im Cylinder noch nicht mit dem Waſſer, ſondern nur mit dem Queckſilber in Berührung; ſo wie man nun aber den Cylinder etwas aus dem Queckſilber heraushebt, aber nicht über die Oberfläche des Waſſers, ſo ſteigt das Waſſer in den Cylinder und die Abſorption findet mit ſolcher Schnelligkeit ſtatt, daß ſich jener augenblicklich mit Flüſſigkeit anfüllt. Wenn das Ammoniakgas völlig rein iſt, ſo ſchießt das Waſſer ſo heftig oben unter den Cylinder, daß dieſer oft hierbei zerſchlagen wird; es iſt deshalb nothwendig den Cylinder bei dieſem Verſuche in ein ſtarkes Tuch einzuwickeln, weil man ohne dieſe Vorſichtsmaaßregel leicht verletzt werden könnte. Eine einzige Luftblaſe iſt ſchon im Stande vermöge ihrer Elaſticität, die Heftigkeit des Stoßes beträchtlich zu vermindern und das Zerbrechen der Glocke zu verhüten.

Ein Stück Eis, welches man in einen mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder bringt, ſchmilzt unmittelbar, indem es das Gas auflöſt. Das Waſſer löſt in der Kälte etwa ſein fünfhundertfaches Volum Ammoniakgas. Wärme treibt aus dieſer Auflöſung das Gas wieder völlig aus, ſchon nach kurzem Sieden iſt im Waſſer nur noch ſehr wenig Ammoniak gelöſt. Man bereitet die Ammoniaklöſung mittelſt eines Wulfſchen Apparats (Fig. 190). In

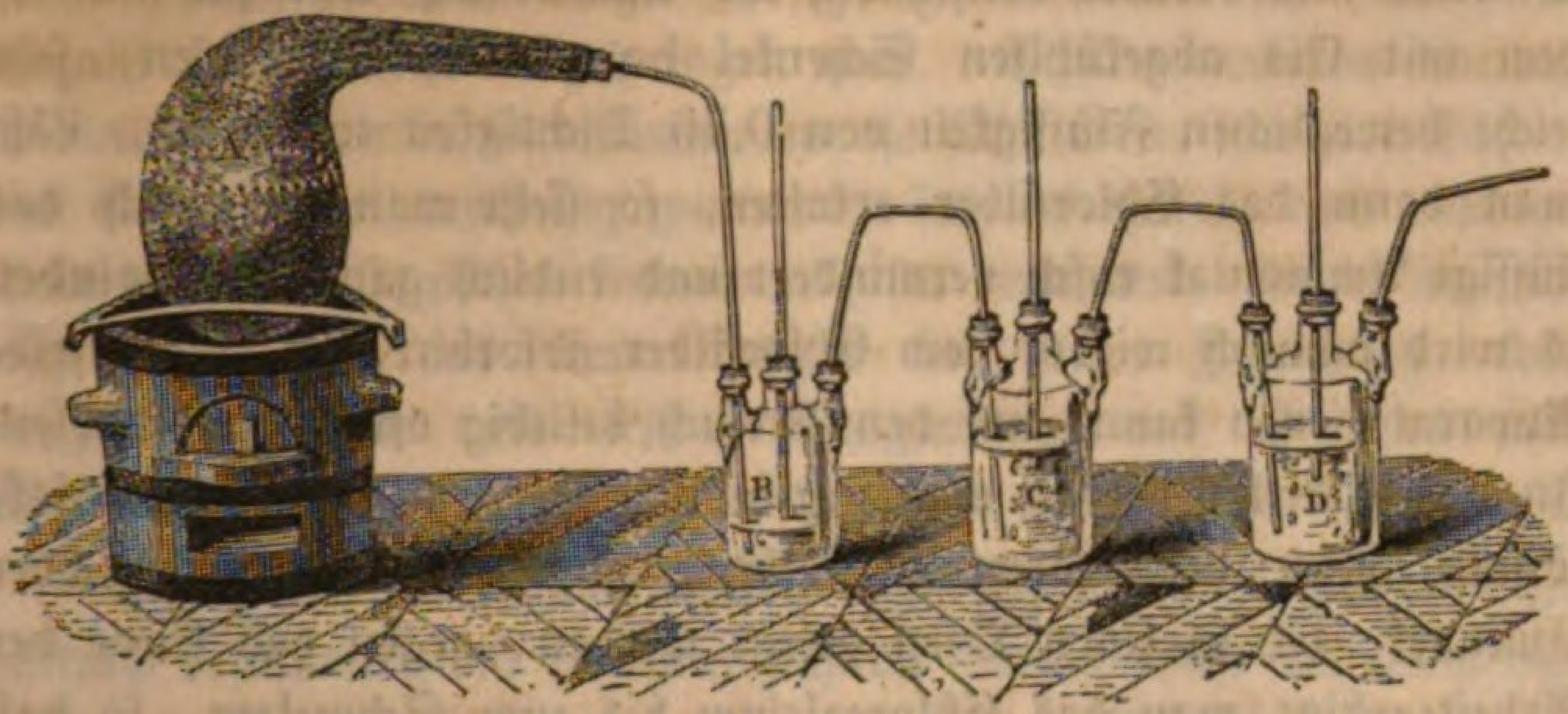


Fig. 190.

einen großen Kolben oder in eine Retorte A bringt man eine Miſchung von Salmiak und Kalk; doch nimmt man hier nicht, wie bei der Darſtellung des Ammoniakgaſes ungelöſchten, ſondern gelöſchten Kalk, oftmals ſetzt man ſogar etwas Waſſer zu der Miſchung, wodurch die Zerlegung der beiden Subſtanzen erleichtert wird. Das Gas geht zuerſt durch eine kleine Waſchflaſche B, die nur ſehr wenig Waſſer enthält, aus dieſer geht es in die Flaſchen C und D, die zu ¾ mit Waſſer gefüllt ſind; da die wäſſrige Auflöſung des Ammoniakgaſes leichter iſt als Waſſer, ſo muß man die Leitungsröhen in den Flaſchen dicht über dem Boden derſelben münden laſſen, wenn man eine geſättigte Auflöſung erhalten will.

Das Ammoniakgas wird bei einer Kälte von — 40° unter gewöhnlichem Atmoſphärendrucke flüſſig, oder auch bei einer Temperatur von 10° bei einem Drucke von 6½ Atmoſphären. Auf folgende Weiſe iſt es leicht flüſſig zu erhalten: Man leitet über pulveriges Chlorſilber in der Kälte einen Strom von trocknem Ammoniakgas; ſobald es geſättigt iſt, bringt man es in ein gebogenes Rohr abc (Fig. 191), deſſen offenes Ende c man vor der Lampe ſchließt. Man hat dann nur noch das Ende a mit dem ammoniakaliſchen Chlorſilber in einem Waſſerbade bei allmählig ſteigender Temperatur zu erhitzen; jene Subſtanz ſchmilzt bei 38°, geräth dann ins

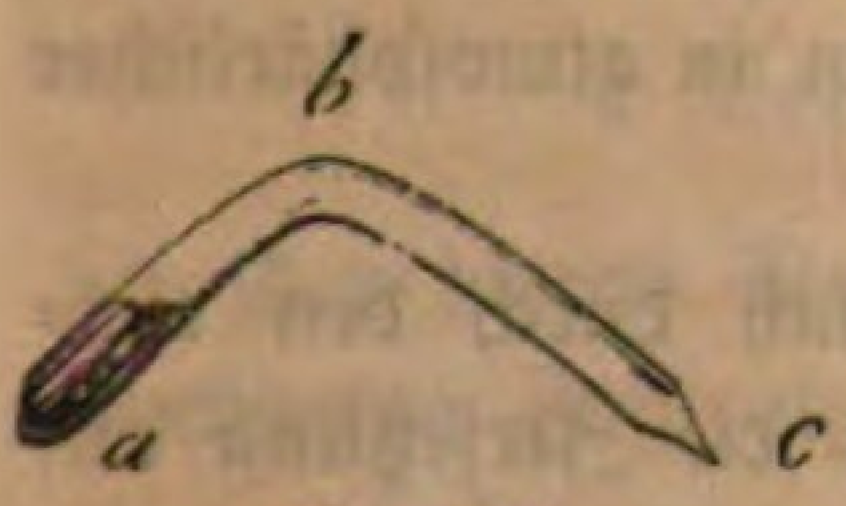


Fig. 191.

Sieden, und verliert vollſtändig ihr Ammoniak, was ſich nun in dem mit Eis abgekühlten Schenkel bc zu einer farbloſen, ſehr leicht beweglichen Flüſſigkeit von 0,76 Dichtigkeit condenſirt. Läßt man dann das Chlorſilber erkalten, ſo ſieht man, wie ſich das flüſſige Ammoniak raſch vermindert und endlich ganz verſchwindet, es wird nämlich wieder vom Chlorſilber abſorbirt, ſo daß derſelbe Apparat dienen kann, um den Verſuch beliebig oft zu wiederholen. In den Fabriken bedient man ſich bei der Bereitung der Ammoniaklöſung, ſtatt der gläſernen Kolben, gußeiſerner Retorten oder Cylinder, die in einen Ofen gelegt werden; gegen das Ende der Arbeit erhitzt man das Chlorcalcium bis zum Schmelzen, ſo daß es nun leicht ausgeleert und durch neue Füllung für die neue Arbeit erſetzt werden kann. Zweckmäßig wendet man hier ſtatt des chlorwaſſerſtoffſauren Ammoniaks das ſchwefelſaure an, welches im Handel billiger iſt; nur muß man dann ein wenig Waſſer hinzufügen und die Miſchung vom Salz mit Kalk ſehr genau und innig machen, weil das ſchwefelſaure Ammoniak nicht flüchtig iſt wie das chlorwaſſerſtoffſaure Salz, und Zerſetzung nur an den gegenſeitigen Berührungsſtellen ſtattfinden kann.

Leitet man Ammoniakgas durch ein rothglühendes Porcellanrohr, ſo wird es theilweiſe zerſetzt. Vollſtändiger und leichter geſchieht dieſe Zerſetzung, wenn man Eiſen-, Kupfer- oder Platin-Draht in das Rohr gebracht hat. Das Metall wirkt hier nur durch ſeine Gegenwart, ohne ſich ſelbſt zu verändern; nur Eiſen und Kupfer abſorbiren in dieſem Falle eine geringe Menge Stickſtoff, wodurch ſie ſehr brüchig werden; aber das Platin erfährt durchaus keine Veränderung. Seine Wirkung in dieſem Falle gehört alſo zu den katalytiſchen oder den Contakt-Wirkungen.

Läßt man Ammoniakgas aus einer engen Oeffnung in eine Atmoſphäre von reinem Sauerſtoffgas ausſtrömen, ſo läßt ſich dieſer Strom entzünden und brennt darin mit gelber Farbe fort; das Ammoniakgas iſt nicht brennbar genug, um in atmoſphäriſcher Luft zu verbrennen.

§ 124. Das Ammoniakgas läßt ſich auch durch den elektriſchen Funken zerſetzen; jedoch beſchränkt ſich die Zerſetzung auf den Theil des Gaſes, durch welchen gerade der Funke hindurch-

geht, ſo daß zu vollſtändiger Zerſetzung des Gaſes eine ſehr große Anzahl von Funken überſpringen muß. Stellt man den Verſuch in einem graduirten Eudiometer an, ſo ſieht man, wie das Volum des Gaſes dabei beſtändig zunimmt, bis es endlich das doppelte Volum des anfänglichen Ammoniakgaſes einnimmt. Dieſer Verſuch zeigt alſo, daß das Ammoniakgas bei ſeiner Zerſetzung, ſein doppeltes Volum von einem Gasgemenge aus Stickgas und Waſſerſtoffgas liefert.

Durch eudiometriſche Analyſe läßt ſich dann leicht das Verhältniß beſtimmen, in welchem ſich die beiden Gaſe im Gemenge befinden. Wir wollen annehmen, wir hätten 100 Theile des Gasgemenges und 50 Theile Sauerſtoffgas in das Eudiometer gebracht. Man läßt jetzt den elektriſchen Funken durchſchlagen und findet in Folge deſſen das Volum auf 37,5 reducirt. Es ſind alſo 112,5 Volumtheile eines Gemenges von Sauerſtoff und Waſſerſtoff in dem Verhältniſſe, wie ſie Waſſer bilden, verſchwunden, nämlich 75 Waſſerſtoff und 37,5 Sauerſtoff. Alſo enthalten 100 Theile des Gasgemenges 75 Waſſerſtoff und 25 Stickſtoff. Man kann dieſe 25 Theile Stickſtoff auch abſcheiden, wenn man eine Phosphorkugel zur Abſorption des Sauerſtoffs unter die Glocke in das Gas einführt, wodurch 12,5 Th. Sauerſtoffgas verſchwinden werden; auch könnte man eudiometriſch mittelſt Waſſerſtoffgas den Sauerſtoffgehalt im Gasgemenge beſtimmen. Da nun 50 Theile Ammoniakgas 100 Theile von obigem Gasgemenge liefern, und 50 Th. Ammoniak alſo 75 Th. Waſſerſtoff und 25 Th. Stickgas enthalten, ſo beſteht, mit anderen Worten, 1 Volum Ammoniakgas aus 1½ Volum Waſſerſtoffgas und ½ Volum Stickgas.

1½ Vol. Waſſerſtoffgas wiegt ...	0,1038
½ Vol. Stickgas wiegt	0,4856
1 Vol. Ammoniakgas wiegt ...	0,5894.

Der directe Verſuch ergiebt 0,596, was ſehr wenig von der berechneten Zahl abweicht.

Um hieraus die Zuſammenſetzung von 100 Th. Ammoniak=

gas, dem Gewichte nach, abzuleiten, braucht man nur die Proportion anzuſetzen:

$$0{,}5894 : 0{,}1038 = 100 : x,$$

woraus ſich die Menge des Waſſerſtoffs findet:

$$x = 17{,}61;$$

ferner findet ſich die Menge des Stickſtoffs in 100 Theilen des Gaſes,

$$0{,}5894 : 0{,}4856 = 100 : y$$

$$y = 82{,}39.$$

100 Th. Ammoniakgas enthalten alſo nach dieſer Analyſe

Waſſerſtoff ...	17,61
Stickſtoff	82,39
	100,00.

Beziehen wir dieſe Zuſammenſetzung auf das Aequivalent des Stickſtoffs, nämlich auf 175 Stickſtoff, wie wir dies bei den Sauerſtoffverbindungen des Stickſtoffs thaten, ſo bedürfen wir dazu nur der Proportion

$$82{,}39 : 17{,}61 = 175 : x$$

$$\text{alſo}: x = 37{,}40$$

So erhält man:

Stickſtoff ...	175,00
Waſſerſtoff ...	37,40
Dieſe bilden	212,40 Ammoniak.

Wir bemerken hier gleich, daß 37,40 faſt genau das Dreifache der Zahl 12,50 iſt, die wir früher als das Gewichtsaequivalent des Waſſerſtoffs angenommen haben, und wir können danach die Zuſammenſetzung des Ammoniaks folgendermaßen ſchreiben:

$$N = 175{,}00$$
$$3H = 37{,}50$$
$$NH^3 = 212{,}50.$$

Die Zahl 212,50 iſt alſo das Gewichtsaequivalent des Ammoniaks.

Die Zahlen 175,00 und 12,50, die wir als Einheiten für Stickſtoff und Waſſerſtoff gewählt und deren *Gewichtsaequivalente* genannt haben, zeigen alſo hier wiederum die Eigenſchaft *auf die einfachſte Weiſe die Zuſammenſetzung des Ammoniaks auszudrücken.*

Wir haben geſehen, daß 1 Volum Ammoniakgas ½ Volum Stickgas und 1½ Volum Waſſerſtoffgas enthält; folglich enthalten 4 Volum Ammoniakgas 2 Volum Stickſtoff und 6 Vol. Waſſerſtoff. Nun bilden 2 Vol. Stickgas ein Volum-Aequivalent Stickſtoff, und 6 Vol. Waſſerſtoffgas entſprechen drei Volum-Aequivalenten Waſſerſtoffgas. Folglich können wir ſagen, daß das Ammoniakgas, nach der Zuſammenſetzung nach Volum, die wir für daſſelbe gefunden haben, aus 1 Aeq. Stickſtoff und 3 Aeq. Waſſerſtoff beſteht, daß ferner das Volum-Aequivalent des Ammoniaks 4 Volumen entſpricht.

Nach der Atomen-Theorie, muß man dem Ammoniak die Formel geben: N^2H^6 oder $\bar{N}\bar{H}^3$.

Das Ammoniakgas vereinigt ſich direkt in der Kälte mit dem Chlorwaſſerſtoffgas und bildet Chlorwaſſerſtoff-Ammoniak oder Salmiak. Läßt man 100 Theile Ammoniakgas und 100 Theile Chlorwaſſerſtoffgas zuſammentreten, ſo ſieht man die Gaſe völlig verſchwinden; ein weißes Pulver von Salmiak ſetzt ſich dabei auf den Wänden der Glocke ab. Alſo verbinden ſich Chlorwaſſerſtoff und Ammoniak zu gleichen Volumen mit einander.

Das Chlor zerſetzt das Ammoniak ſchon bei gewöhnlicher Temperatur; die Produkte dieſer Zerſetzung ſind Chlorwaſſerſtoff-Ammoniak und Stickgas; 8 Volum Ammoniakgas und 3 Volum Chlor treten hierbei miteinander in Wechſelwirkung. Man hat:

3 Vol. Chlor		6 Vol. Chlorwaſſerſtoff.	Chlorwaſſerſtoff-Ammoniak.
2 „ Ammoniak	1 Vol. Stickſtoff 3 „ Waſſerſt.		
6 „ Ammoniak			

Dieſen Zerſetzungsverſuch ſtellt man gewöhnlich folgendermaßen an: man füllt ein langes, an einem Ende verſchloſſenes Rohr zu $\frac{9}{10}$ mit einer Auflöſung von Chlor in Waſſer, und den übrigen Raum mit einer Ammoniaklöſung; man verſchließt die Mündung des Rohrs mit dem Finger und kehrt ſie nun um. Die leichtere Ammoniaklöſung ſteigt im Rohr in die Höhe, und man ſieht unmittelbar darauf Blaſen von Stickgas entweichen. Man benutzt dieſe Zerſetzung bisweilen in Laboratorien zur Bereitung dieſes Gaſes; wir haben oben, § 92, dies Verfahren beſchrieben.

Das Ammoniak zeigt in Berührung mit einer großen Zahl von Körpern ein ſehr merkwürdiges Verhalten; da jedoch die dabei ſtattfindenden Vorgänge im Allgemeinen zu verwickelter Art ſind, als daß wir ſie hier auseinanderſetzen könnten, ſo müſſen wir ſpäter darauf zurückkommen.

Schwefel.

Aequivalent: $S = 200.0$.

§ 125. Der Schwefel kommt in großer Menge in der Natur vor; er findet ſich bald frei, bald verbunden mit einer großen Menge von Metallen. Der freie Schwefel findet ſich bisweilen ganz rein und in ſehr regelmäßigen Kryſtallen, meiſtens findet er ſich jedoch innig gemengt mit erdigen Maſſen; wir werden bald ſehen, wie man ihn von dieſen Stoffen befreit und dadurch in den beiden Formen erhält, unter denen er in den Handel gebracht wird.

Der Schwefel kann alle drei Aggregatzuſtände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt er feſt; über 111° erhitzt ſchmilzt

er zu einer klaren grünlich gelben Flüſſigkeit; die nicht geſchmolzenen Schwefelſtückchen bleiben am Boden des Gefäßes liegen, was eine Ausdehnung des Schwefels bei ſeinem Uebergange aus dem feſten Zuſtande in den flüſſigen beweiſt. Das Waſſer zeigt die umgekehrte Erſcheinung; denn das Eis iſt leichter als das Waſſer, ſo daß alſo das Waſſer bei ſeinem Uebergange aus dem feſten Zuſtande in den flüſſigen ſich zuſammenzieht, anſtatt ſich auszudehnen. Der Schwefel geht aus dem flüſſigen Zuſtande in den feſten ganz plötzlich über ohne vorher teigartig zu werden; der geſchmolzene Schwefel befindet ſich alſo unter ſehr günſtigen Verhältniſſen zur Kryſtalliſation; das Eintreten derſelben läßt ſich hier leicht verfolgen, wenn man geſchmolzenen Schwefel in einer Glasröhre langſam erkalten läßt. Sobald die Temperatur auf ungefähr 111° kommt, bemerkt man, daß die Schwefeltheilchen beim Erſtarren Nadeln bilden, die, von einem Punkte der Wand aus, die flüſſige Maſſe durchſchießen. Neue Nadeln wachſen auf den ſchon gebildeten hervor, und ſo geht dies fort, bis die ganze Maſſe erſtarrt iſt. Wartet man nicht bis alles erſtarrt iſt, und durchbohrt man die feſte Kruſte, welche ſich auf der Oberfläche gebildet hat, ſo kann man den noch flüſſigen Theil von den bereits gebildeten Kryſtallen abgießen, wodurch man ſehr ſchöne Kryſtalliſationen erhalten kann. Man ſchmilzt zu dem Zwecke in einem irdenen Gefäße 2—3 Kilogramm Schwefel, und läßt dann das Flüſſige langſam erkalten. Wenn ſich dann auf der Oberfläche eine feſte Decke von einigen Centimetern Dicke gebildet hat, ſo durchſtößt man dieſe, und läßt den noch flüſſigen Schwefel ſo vollſtändig als möglich abfließen. Iſt die Maſſe erkaltet, ſo macht man ſorgfältig die ganze obere Kruſte los, wobei man das Gefäß umgekehrt hält, damit die Kryſtalle, welche die Wände bekleiden nicht beſchädigt werden. Dieſe Kryſtalle ſind lange glänzende Prismen von derſelben Farbe, wie der geſchmolzene Schwefel.

Die herrſchende Form des auf dem Wege der Schmelzung kryſtalliſirten Schwefels iſt ein ſchiefes Prisma mit rhombiſcher Baſis, worin die Hauptachſe gegen die Baſis unter 85°54′ ge-

neigt iſt, und der ſtumpfe Winkel der Baſis 90°32′ beträgt. Dieſe Form gehört dem fünften Kryſtallſyſteme an.

Man kann den Schwefel bei einer niedrigen Temperatur kryſtalliſiren laſſen, wenn man ihn in einer flüchtigen Flüſſigkeit auflößt. Schwefelkohlenſtoff eignet ſich am beſten hiezu. Läßt man eine Auflöſung des Schwefels in Schwefelkohlenſtoff an der Luft verdunſten, ſo beginnt bald ein langſamer Abſatz von Schwefel innerhalb der Flüſſigkeit in regelmäßigen Kryſtallen, die ſich von den im geſchmolzenen Schwefel gebildeten Kryſtallen weſentlich unterſcheiden. Wir ſind ſchon in der Einleitung (§ 39) auf dieſen Umſtand eingegangen.

Der auf dem Wege der Auflöſung kryſtalliſirte Schwefel zeigt genau dieſelbe Form und daſſelbe Anſehn wie der natürliche Schwefel, der ſich oft in ſehr großen Kryſtallen von völliger Reinheit findet. Die gewöhnlichſte Form dieſer Kryſtalle zeigt Fig. 67 (§ 32); die herrſchende Form iſt ein gerades Rhombenoktaeder des vierten Kryſtallſyſtems (Fig. 63). Der Bruch dieſer Kryſtalle iſt glaſig und ſchalig.

Die Kryſtalle, welche ſich aus dem geſchmolzenen Schwefel abgeſetzt haben, ſind durchſichtig, etwas biegſam; dieſe Eigenſchaften verlieren ſie aber ſehr bald und werden matt und ſpröde. Sie erſcheinen dann heller gelb. Die Urſache dieſer Verwandlung haben wir bereits (§ 39) angegeben.

Der geſchmolzene Schwefel bildet eine vollkommen klare hellgelbe Flüſſigkeit: erhitzt man dieſe noch weiter, ſo wird ſie immer dunkler und dickflüſſiger. Bei 160° ſtellt der Schwefel eine braune ſehr zäh flüſſige Maſſe dar. Bei 200° iſt er ſo zähe, daß man das Gefäß, worin er ſich befindet, umkehren kann, ohne daß er ausfließt; ſeine Farbe iſt dann dunkelbraun. Steigert man nun die Temperatur noch mehr, ſo wird er wieder flüſſig, wobei er jedoch ſeine braune Farbe behält; bei 400° endlich kommt er ins Sieden und kann dann deſtillirt werden. Die Deſtillation kann in einer gläſernen Retorte mit Vorlage geſchehen. Wenn man die Retorte mit dem Schwefel über Kohlenfeuer erhitzt, ſo ſchmilzt der Schwefel zuerſt und durchläuft dann alle die Zuſtände nach einander, die wir ſo eben bezeichnet haben, bis er endlich zum

Sieden kommt. Sein Dampf wird im Halſe der Retorte anfangs zu einem ſehr feinen Pulver verdichtet; dies bildet die ſogenannten Schwefelblumen. Bei fortgeſetzter Deſtillation erwärmt ſich dann aber der Hals der Retorte ſtets mehr, bald bis über 111°, wobei der Schwefel ſchmilzt; die Schwefeldämpfe können ſich dann alſo nur zu einer Flüſſigkeit verdichten. Enthielt der zur Deſtillation verwandte Schwefel fremdartige nicht flüchtige Beimengungen, ſo bleiben dieſe dann als Rückſtand in der Retorte. Der Dampf des Schwefels oder das Schwefelgas hat eine gelbbraune Farbe und eine Dichtigkeit von 6,654.

Wenn man den Schwefel in einem Tiegel über 200° erhitzt und ihn dann in einem dünnen Strahle in eine Schaale mit kaltem Waſſer ausgießt, ſo erhält man eine ſchwammige, braune, weiche und elaſtiſche Maſſe, die eine Zeit lang ihre weiche Beſchaffenheit beibehält, worauf ſie dann bald erhärtet und nach einigen Tagen die gewöhnliche Härte des Schwefels annimmt, während ſeine Farbe ſtets dunkler bleibt. Dieſer weiche Schwefel erhärtet in ein paar Augenblicken, wenn man den Schwefel, anſtatt ihn in gewöhnlicher Temperatur zu laſſen, bis auf 100° erhitzt; die Umwandlung findet dann plötzlich ſtatt, unter freiwilliger Entwickelung von Wärme; denn der weiche Schwefel, bis 100° erwärmt, erhitzt ſich von ſelbſt auf 110°.

Der Schwefel iſt ein brennbarer Körper; er brennt mit bläulicher Flamme unter Verbreitung eines erſtickenden allgemein bekannten Geruchs. Der Schwefel verbindet ſich dabei mit Sauerſtoff und bildet eine gasförmige Verbindung, das ſchwefligſaure Gas.

§ 126. Der Schwefel findet ſich in vulkaniſchen Gegenden oft natürlich, als ein junges Gebilde der vulkaniſchen Thätigkeit; er häuft ſich an in den Kratern erloſchener Vulkane, die den Namen der Solfataren führen. Die wichtigſten Solfataren ſind die Siciliens; denn ſie liefern faſt ſämmtlichen techniſch angewandten Schwefel. Dieſer natürliche Schwefel iſt nur gemengt mit erdigen Subſtanzen; zu ſeiner Reindarſtellung unterwirft man ihn einer doppelten Deſtillation. Die erſte wird am Orte ſelbſt ausgeführt, wo man ihn gewinnt. Man bringt die ſchwefel-

haltige Erde in thönerne Töpfe (Fig. 192) von etwa 20 Liter Inhalt. Dieſe Töpfe haben oben eine Oeffnung, die während der

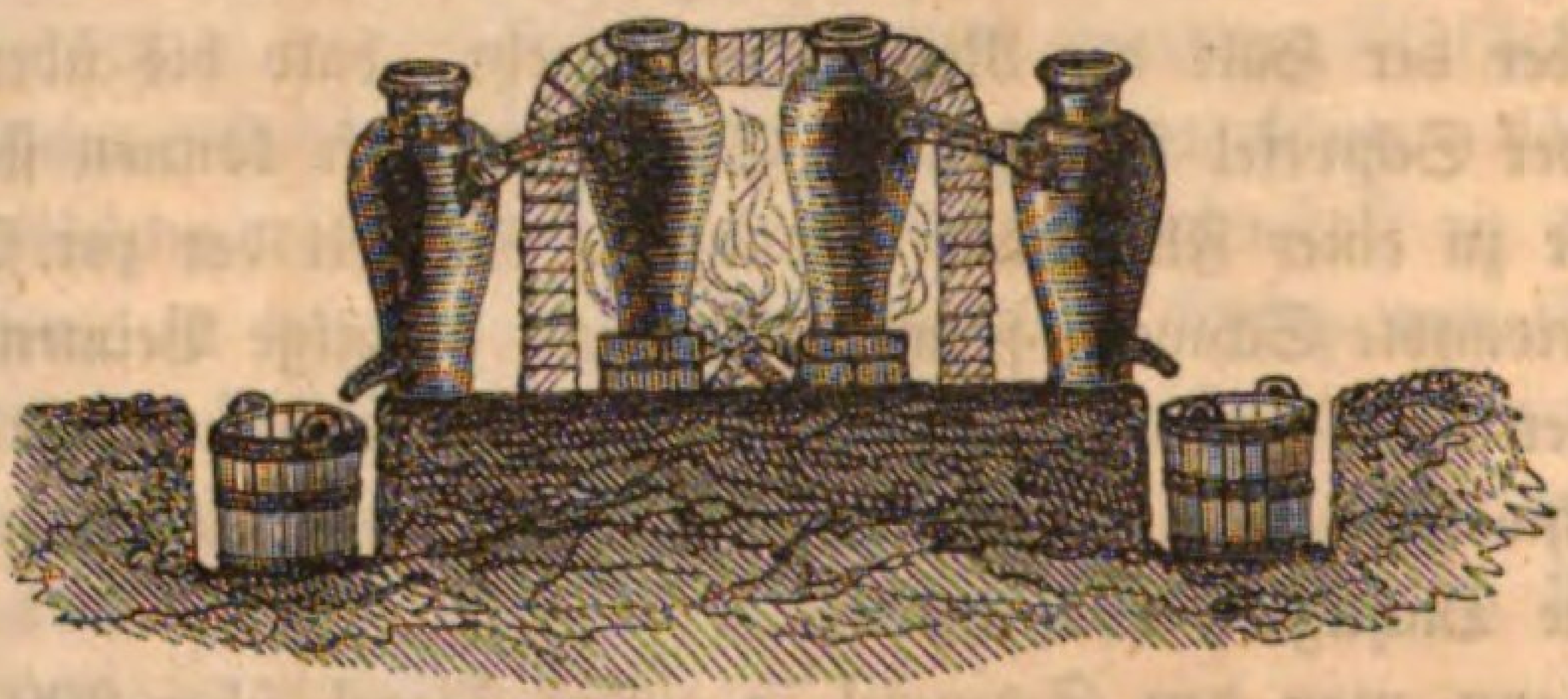


Fig. 192.

Operation verſchloſſen iſt; ſie dient um die Töpfe zu füllen und um die Rückſtände herauszuziehn. Ein geneigtes irdenes Rohr führt den abdeſtillirenden Schwefel in andere irdene Töpfe von derſelben Form wie die erſten, die als Vorlagen dienen. Dieſe Töpfe haben dicht über dem Boden eine Oeffnung, die man von Zeit zu Zeit öffnet, um den flüſſigen Schwefel in Kübel mit Waſſer abfließen zu laſſen. Die Töpfe, welche die ſchwefelhaltige Erde enthalten, werden in zwei Reihen in einem langen Ofen, dem ſogenannten Galeerenofen aufgeſtellt.

Dieſe erſte Deſtillation wird höchſt unvollkommen ausgeführt; der dadurch erhaltene Schwefel enthält 10 bis 15 Procent erdige Subſtanzen. In dieſem Zuſtande kommt er als roher Schwefel in den Handel.

An den Orten, wo er verbraucht wird, unterwirft man den Schwefel einer zweiten Deſtillation, die ſorgfältiger ausgeführt wird. Der Apparat (Fig. 193), in dem dies geſchieht, beſteht aus einem gußeiſernen Keſſel CD, der als Retorte dient, und in einer großen gemauerten Kammer A, welche als Vorlage dient. Jener Keſſel wird auf einen Ofen geſetzt, deſſen Heerd durch K bezeichnet iſt. Bei den alten Apparaten diente eine gußeiſerne Thür um den rohen Schwefel in den Keſſel nach zu füllen und um die Rückſtände heraus zu bringen.

Der Schwefeldampf, der ſich aus dem Keſſel entwickelt, wird durch den Kanal D in die Kammer A geführt, wo er ſich

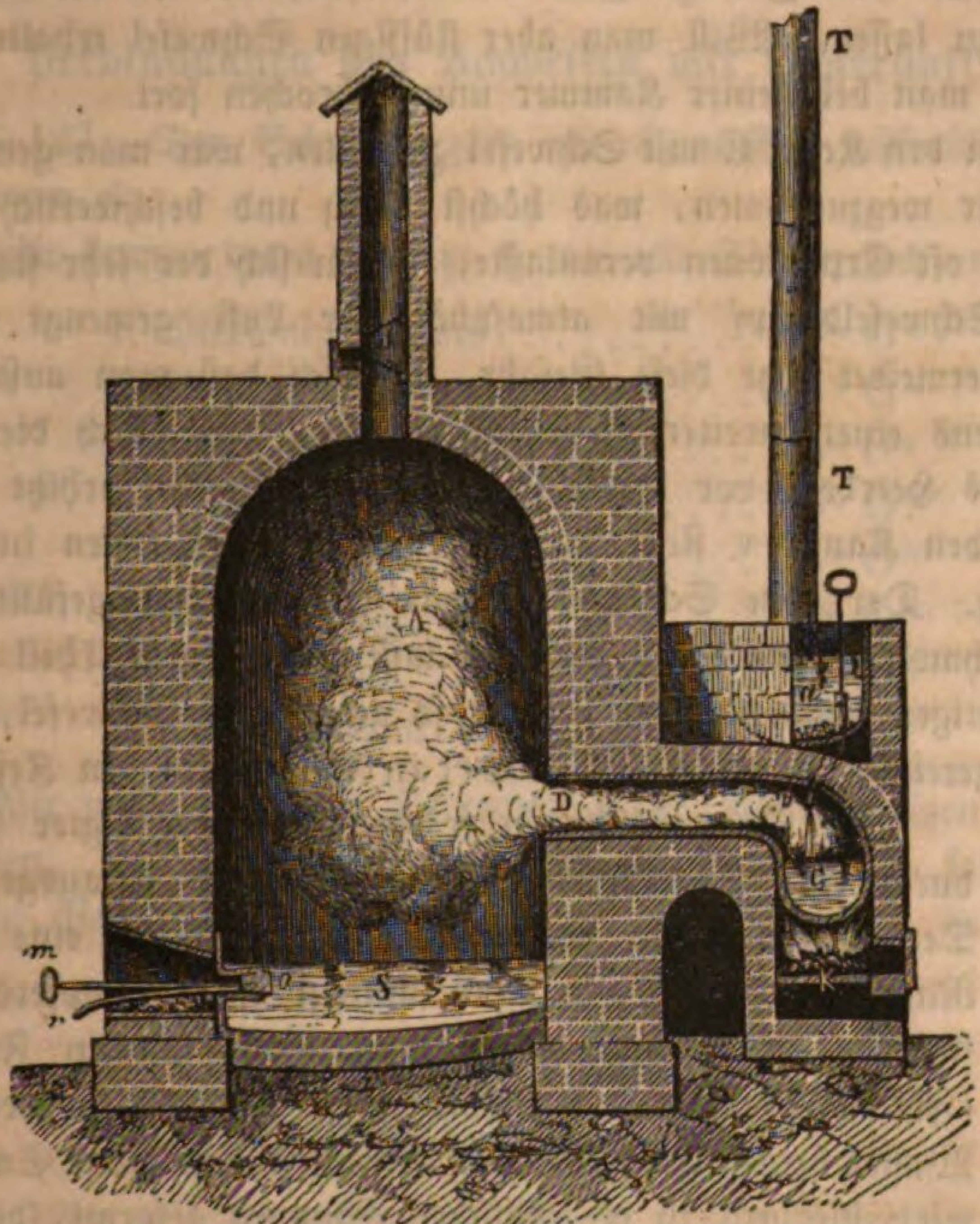


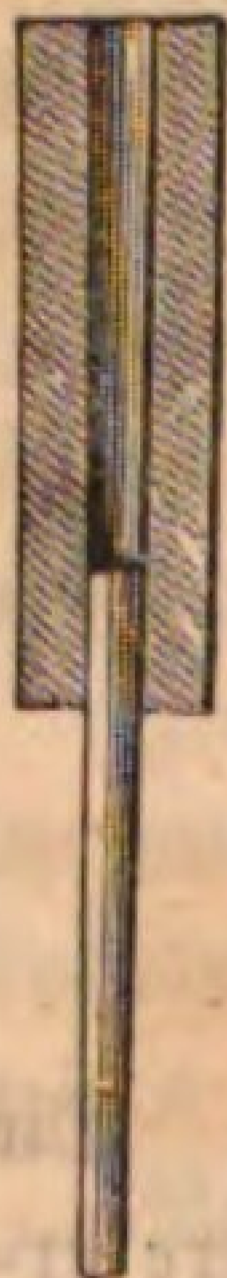
Fig. 193.

zu einem ſehr feinen Staube verdichtet, zu Schwefelblumen. Die Kammer iſt mit Ventilen s verſehen, durch welche die innere erhitzte Luft austreten kann, ohne die äußere Luft eintreten zu laſſen.

Man kann bei dieſer Einrichtung den Schwefel nach Belieben als Schwefelblumen oder als Stangenſchwefel erhalten. Der Schwefeldampf erhitzt bei ſeiner Verdichtung die Kammer; ihre Temperatur überſteigt bald 111°; dann kann ſich der Schwefel nicht mehr im feſten Zuſtande verdichten, er verdichtet ſich nur zu einer Flüſſigkeit, die ſich am Boden der Kammer anſammelt. Will man nur Schwefelblumen erhalten, ſo muß man natürlich der Kammer die möglichſt großen Dimenſionen geben, und die

Deſtillation von Zeit zu Zeit unterbrechen, um die Wände erkalten zu laſſen. Will man aber flüſſigen Schwefel erhalten, ſo arbeitet man bei kleiner Kammer ununterbrochen fort.

Um den Keſſel C mit Schwefel zu füllen, war man genöthigt die Thür wegzunehmen, was höchſt läſtig und beſchwerlich war, weil es oft Exploſionen veranlaßte, indem ſich der ſehr ſtark erhitzte Schwefeldampf mit atmoſphäriſcher Luft gemengt hatte. Man vermeidet jetzt dieſe Gefahr, dadurch daß man außerhalb des Ofens einen zweiten Keſſel A anbringt, der durch die heiße Luft des Heerdes, vor ihrem Austritte ins Kamin, erhitzt wird. Durch den Kanal v ſteht dieſer Keſſel mit dem erſten in Verbindung. Der rohe Schwefel wird in den Keſſel A gefüllt, darin geſchmolzen und durch Abſetzen laſſen von einem Theil ſeiner fremdartigen Beimengungen befreit; ſo gelangt der Schwefel, ſchon etwas gereinigt durch eine Art *Decantation*, in den Keſſel C.



F. 194.

Die Schwefelblumen werden nach beendigter Arbeit durch eine Seitenthür aus der Kammer herausgezogen. Den geſchmolzenen Schwefel läßt man durch eine kleine Rinne r, deren Oeffnung o mittelſt eines Stopfers verſchloſſen wird, ausfließen; man fängt ihn in Formen (Fig. 194) aus Tannenholz auf, die man vorher mit Waſſer benetzt hat, aber gut abtropfen läßt. Der Schwefel wird hiedurch in die coniſchen Stangen geformt, die den *Stangenſchwefel* des Handels liefern. Beim Erkalten in dieſen Formen kryſtalliſirt der Schwefel zuerſt an den Wänden, darauf allmählig bis zur Achſe; dabei zieht er ſich zuſammen, was man an der mit verworrenen Nadeln erfüllten Höhlung erkennt, die die Schwefelſtangen immer an dem Ende zeigen, welches den Obertheil der Form ausfüllte.

Die Schwefelblumen reagiren auf Lakmuspapier faſt ſtets ſchwach ſauer, was von einer ſehr geringen Menge Schwefelſäure herrührt, die man durch Auswaſchen mit Waſſer entfernen kann.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerſtoff.

§ 127. Der Schwefel geht mit Sauerſtoff zahlreiche Verbindungen ein.

Wir kennen deren bis jetzt 8, die alle Säuren ſind, nämlich:

1. Dithionige Säure	$S^2 O^2$
2. Pentathionſäure	$S^5 O^5$
3. Noch nicht benannte Säure ...	$S^5 O^6$
4. Tetrathionſäure	$S^4 O^5$
5. Trithionſäure	$S^3 O^5$
6. Monothionige Säure	$S O^2$
7. Dithionſäure	$S^2 O^5$
8. Monothionſäure	$S O^3$

Wir wollen mit der Betrachtung der monothionigen Säure beginnen, weil man dieſe Subſtanz zur Darſtellung faſt aller anderen Verbindungen des Schwefels mit Sauerſtoff anwendet.

Monothionige Säure. SO^2.

(Schweflige Säure.)

§ 128. Die monothionige Säure, früher ſchweflige Säure genannt, bildet ſich bei der Verbrennung des Schwefels in der Luft oder im Sauerſtoffgaſe. In den Laboratorien ſtellt man ſie auf verſchiedene Weiſe dar.

Man erhitzt in einer kleinen gläſernen Retorte (Fig. 195) ein inniges Gemenge aus 6 Theilen feingepulverten Manganſuperoxyd und 1 Theile Schwefelblumen; man befreit das entwickelte ſchwefligſaure Gas in einer vorgelegten Waſchflaſche von etwas Schwefel,

Fig. 195.

der durch die Hitze und durch den Gasſtrom mit fortgeriſſen wurde. Der Schwefel verbrennt in dieſem Falle auf Koſten eines Theils des Sauerſtoffs vom Manganſuperoxyd; es entwickelt ſich als Verbrennungsprodukt ſchwefligſaures Gas; und in der Retorte bleibt Manganoxydul zurück.

Man erhält die monothionige Säure auch, wenn man Schwefelſäure auf ein Metall wirken läßt, welches ihr einen Theil ihres Sauerſtoffs entzieht und bei Anweſenheit kräftiger Säuren das Waſſer nicht zerſetzt; man wendet hiezu Queckſilber oder Kupfer an. Die leichter oxydirbaren Metalle, wie Eiſen und Zink, würden in dieſem Falle zugleich das Waſſer zerſetzen, welches die concentrirte Schwefelſäure enthält, und es würde ſich alſo gleichzeitig Waſſerſtoffgas und monothionigſaures Gas entwickeln. Man bringt Queckſilber oder Kupferdrehſpäne in einen Kolben (Fig. 196), ſetzt concentrirte Schwefelſäure hinzu und erhitzt nun mit einigen Kohlen. Das entwickelte monothionigſ. Gas muß nun durch eine Waſchflaſche, in der ſich ein wenig Waſſer befindet, hindurchgeleitet werden, um es von den Dämpfen von Schwefelſäure zu befreien; will man das Gas aber ganz trocken erhalten, ſo läßt man es aus der Waſchflaſche durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr hindurchſtreichen. Das Gas muß über Queckſilber aufgeſammelt werden, weil es von Waſſer in großer Menge aufgelöſt wird.

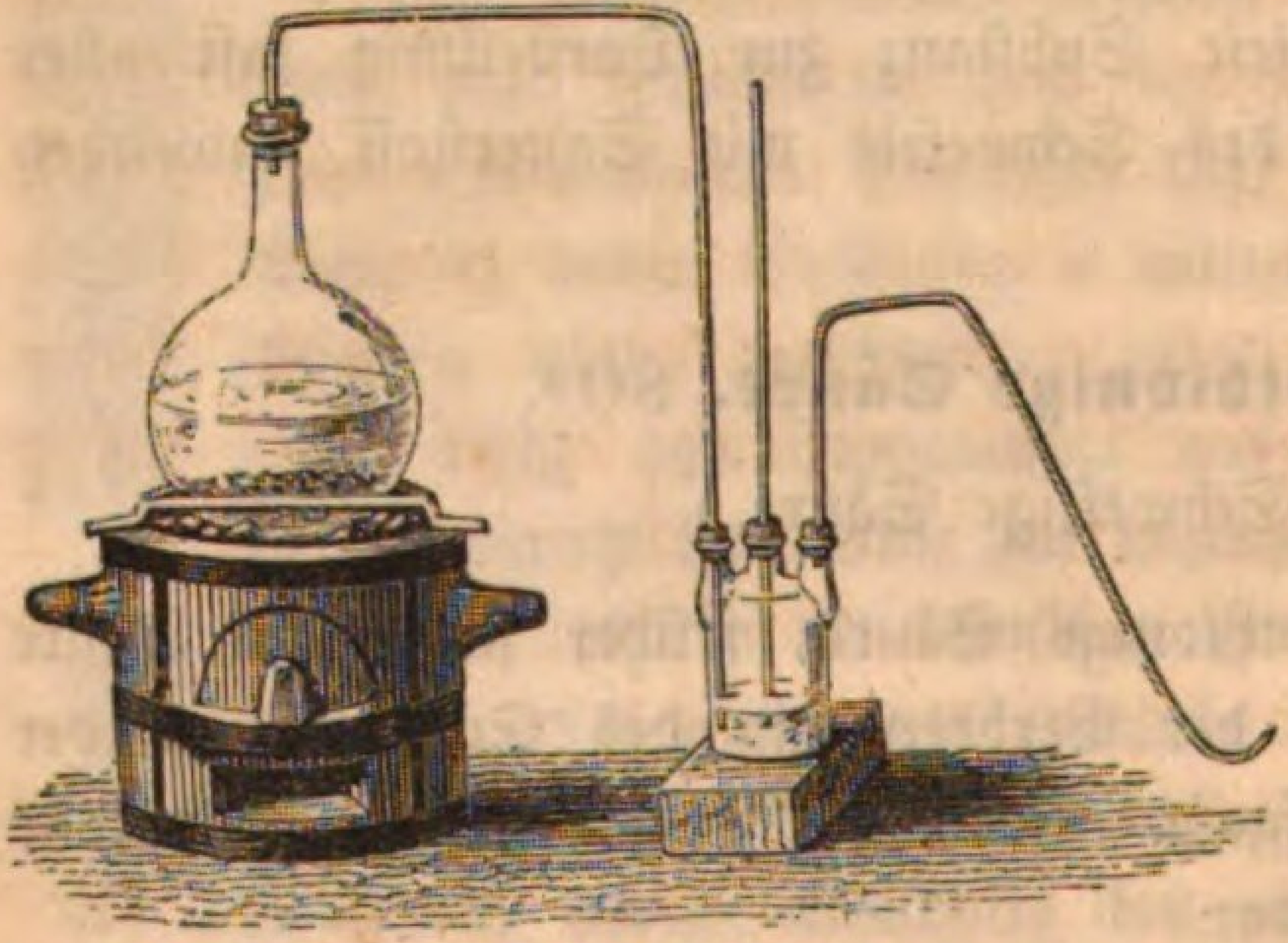


Fig. 196.

§ 129. Die monothionige Säure bildet ein farbloſes Gas, von dem allgemein bekannten eigenthümlichen Geruche, wie ihn ein angezündetes Schwefelholz verbreitet; dieſe Säure wirkt ſehr heftig auf die Reſpirationsorgane ein; ſie reizt zum Huſten und kann ſelbſt Erſtickung bewirken. In kleiner Menge eingeathmet

zeigt ſie aber keine gefährliche Wirkungen. Ihre Dampfdichte iſt 2,247.

Unter gewöhnlichem Luftdrucke und bei — 10° wird die monothionige Säure flüſſig, und es iſt folglich nicht ſchwierig, ſie in den Laboratorien flüſſig darzuſtellen. Man leitet zu dieſem Zwecke das ſehr gut getrocknete Gas in eine Kugel A (Fig. 197),

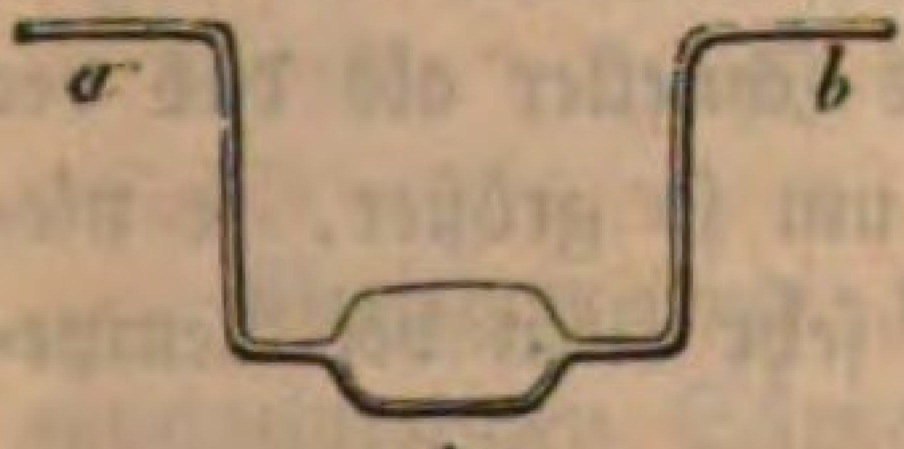


Fig. 197.

die in ein Kältegemiſch von Eis und Kochſalz, oder noch beſſer, von Eis und Chlorcalcium, ſteht. Sobald ſich in der Kugel eine hinreichende Menge Flüſſigkeit angeſammelt hat, ſchließt man vor dem Löthrohre die beiden Röhren a und b. Will man aber die monothionige Säure flüſſig in den Glasröhren aufbewahren, ſo wählt man dazu Röhren, die an einem Ende geſchloſſen und in der Mitte ausgezogen ſind, ſo daß ſie die Fig. 198 dargeſtellte Form bekommen; der obere Theil A dient dann als Trichter; durch dieſen gießt man die Säure ein; der erſte Tropfen, welcher in den Raum B gelangt, verflüchtigt ſich ſogleich und treibt die Luft daraus aus, ſo daß ſich die Dämpfe der monothionigen Säure, wenn man den Behälter B in eine Kältemiſchung ſtellt, darin verdichten und das Reſervoir mit flüſſiger Säure füllt. Man füllt das Rohr zu drei Vierteln und verſchließt es dann in a

F. 198.

vor dem Löthrohre, während man das Rohr B in der Kältemiſchung läßt.

Die monothionige Säure läßt ſich auch bei + 15° unter einem Drucke von etwa zwei Atmoſphären tropfbarflüſſig erhalten und ſtellt ſo ein farbloſes, ſehr bewegliches Liquidum dar, deſſen Dichtigkeit 1,42 iſt. Durch ihr Verdampfen an der Luft wird eine bedeutende Temperaturerniedrigung bewirkt. Gießt man etwas flüſſige monothionige Säure auf die mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Thermometers, ſo iſt die erzeugte Kälte beträchtlich genug, um das Queckſilber zum Gefrieren zu bringen. Stellt man dieſen Verſuch mit einem Weingeiſtthermometer an, ſo fällt dieſes hiebei auf — 50° bis — 60°, je nachdem die umgebende Luft wärmer oder kälter iſt. Die Kälteerzeugung wird dadurch noch verſtärkt, daß

man auf die befeuchtete Kugel bläſt, oder daß man ſie unter die Glocke der Luftpumpe bringt und raſch auspumpt.

Das monothionigſaure Gas weicht, wie alle diejenigen Gaſe, die bei der gewöhnlichen Temperatur dem Punkte nicht fern ſind, wobei ſie tropfbar flüſſig werden, von dem Mariotte'ſchen Geſetze beträchtlich ab. Das Volum des Gaſes dieſer Säure verringert ſich bei der nämlichen Zunahme des Druckes ſchneller als das der Luft. Die Differenz zwiſchen Beiden wird um ſo größer, je niedriger die Temperatur iſt; ſie wird dagegen ſehr klein bei Temperaturen über 30°.

§ 130. Die Zuſammenſetzung des monothionigſauren Gaſes läßt ſich auf ſynthetiſchem Wege leicht darthun.

Fig. 199.

In einen Ballon (Fig. 199) der mit Sauerſtoff gefüllt über Queckſilber ſteht, führt man am Ende eines Stäbchens befeſtigt ein Schälchen mit einem Stück Schwefel ein. Man entzündet dann den Schwefel mit einem Brennſpiegel. Der Schwefel verbrennt auf Koſten des Sauerſtoffs, wovon er dabei einen Theil in monothionigſaures Gas verwandelt. Man ſieht hiebei, daß das Volum des Sauerſtoffgaſes durch die Verbrennung des Schwefels in ihm nicht verändert wird; dies führt aber zu dem Schluſſe, daß das Volum des monothionigſauren Gaſes eben ſo groß ſein muß, als das Volum des darin enthaltenen Sauerſtoffgaſes.

Sobald dies nur feſtſteht, ſo läßt ſich daraus die Zuſammenſetzung der monothionigen Säure erkennen. Zieht man nämlich von dem Gewichte eines Volums der monothionigen Säure, wie dies ihre Dichtigkeit angiebt 2,247
das Gewicht eines Volums Sauerſtoffgas ab 1,106

ſo bleibt 1,141

was ſehr nahe ⅙ des Gewichts von einem Volum Schwefelgas iſt; nämlich $\frac{6{,}654}{6} = 1{,}109$.

Ein Volum monothionigſaures Gas beſteht danach aus 1 Volum Sauerſtoff und ⅙ Volum Schwefelgas.

Durch eine einfache Proportion findet man für die Zuſammenſetzung nach dem Gewichte, wenn man davon ausgeht, daß ſich 1,109 Schwefel mit 1,106 Sauerſtoff verbunden hat:

Schwefel	50,06
Sauerſtoff	49,94
	100,00.

Beziehen wir nun die Zuſammenſetzung der gasförmigen monothionigen Säure auf $\frac{1}{3}$ Volum Schwefelgas, was wir aus weiter unten zu entwickelnden Gründen als Volum-Aequivalent des Schwefelgaſes anſehen, ſo können wir ſagen: 2 Volume monothionigſaures Gas enthalten $\frac{1}{3}$ Volum Schwefelgas und 2 Vol. Sauerſtoffgas; folglich enthält 1 Aequivalent monothionige Säure, was 2 Volumen entſpricht, 1 Aequivalent Schwefelgas ($\frac{1}{3}$ Volum), und 2 Aequivalente Sauerſtoffgas (2 Volum). Die Formel für die monothionige Säure wird demnach SO^2.

Später werden wir auch ſehen, daß wir als Gewichts-Aequivalent des Schwefels 200 Gewichtstheile Schwefel annehmen müſſen.

Beziehen wir die Zuſammenſetzung der monothionigen Säure auf 200 Gewichtstheile Schwefel, ſo ſagen wir, die monothionige Säure beſteht aus:

1	Aequiv. Schwefel	200
2	= Sauerſtoff	200
1	= monothionige Säure ...	400.

woraus wir für die Zuſammenſetzung nach dem Gewicht ableiten

Schwefel	50,00
Sauerſtoff	50,00
	100,00.

§ 131. Das monothionigſaure Gas läßt ſich durch Erhitzen für ſich nicht zerſetzen, indem es ſich ja bei einer ſehr hohen Temperatur, bei der Verbrennung des Schwefels, bildet.

Sauerſtoffgas und monothionige Säure äußern, wenn ſie recht trocken ſind, bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf einander; läßt man das Gemenge aber durch ein erwärmtes Rohr, worin ſich Platinſchwamm befindet, hindurchſtreichen, ſo findet eine Verbindung ſtatt und es bildet ſich waſſerfreie Schwefelſäure.

Läßt man eine Auflöſung von monothioniger Säure in Waſſer an der Luft ſtehen, ſo wird unter Abſorption von Sauerſtoff Schwefelſäure gebildet. Dieſer Umſtand erſchwert die Darſtellung reiner monothioniger Säure und deren Aufbewahrung bedeutend. Um eine ſolche Auflöſung zu bereiten, muß man friſch ausgekochtes Waſſer anwenden, mit dieſem die Flaſche völlig anfüllen, und das Gas in einem raſchen Strome einleiten, um den Wiedereintritt der Luft ſo viel als möglich zu vermeiden. So bald die Löſung geſättigt iſt, verkorkt man die Flaſche und kehrt ſie um.

Auf dieſe Weiſe löſt das Waſſer ungefähr ſein fünfzigfaches Volum monothionigſaures Gas auf. Durch Erwärmen läßt ſich das Gas daraus völlig wieder austreiben, ſo daß ſich nach einige Zeit fortgeſetztem Sieden nur noch Spuren von dem Gaſe in Auflöſung zeigen.

Um eine Auflöſung der monothionigen Säure mit geringen Koſten darzuſtellen, erhitzt man concentrirte Schwefelſäure mit Kohle, oder ſelbſt mit Holz. Dadurch entwickelt ſich ein Gemenge von monothionigſaurem und von kohlenſaurem Gaſe. Die Gegenwart des letzteren iſt aber hier unſchädlich, möge man die monothionige Säure in Waſſer auflöſen oder mit Baſen verbinden wollen; denn die anfangs vom Waſſer wie von den ſalzfähigen Baſen abſorbirte Kohlenſäure wird nachher wieder ausgetrieben, in dem Maaße, wie ſich die Auflöſung mit monothioniger Säure ſättigt.

Waſſerſtoffgas iſt in der Kälte ohne Wirkung auf die monothionige Säure; leitet man aber das Gasgemenge durch ein rothglühendes Porcellanrohr, ſo tritt eine Zerſetzung ein; es bildet ſich Waſſer und Schwefel wird abgeſchieden

Schwefelwaſſerſtoffgas und monothionige Säure äußern, wenn

ſie völlig trocken ſind, bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf einander; bei Gegenwart von Waſſer zerſetzen ſie einander, es bildet ſich Waſſer und Schwefel ſcheidet ſich ab.

Die monothionige Säure gehört zu den ſchwächeren Säuren, weshalb ihre Verbindungen mit den Baſen durch ſtarke Säuren leicht zerſetzt werden, wie z. B. durch Schwefelſäure, Chlorwaſſerſtoffſäure u. ſ. w.; aber aus den kohlenſauren Salzen treibt die monothionige Säure die Kohlenſäure aus.

Die meiſten organiſchen Farbſtoffe werden von der monothionigen Säure verändert oder entfärbt: bald findet eine Entfärbung ſtatt, indem jenen Subſtanzen Sauerſtoff entzogen wird, bald hat ſie darin ihren Grund, daß die monothionige Säure mit der unveränderten organiſchen Subſtanz eine farbloſe Verbindung bildet. Das Letztere ſcheint unter anderen ſtatt zu finden, wenn man die Blätter einer Roſe mit monothioniger Säure entfärbt, weil dann nämlich deren Farbe wieder erſcheint, wenn man ſie in verdünnte Schwefelſäure taucht.

Jene entfärbende Kraft der monothionigen Säure findet techniſche Anwendung, um wollene und ſeidene Stoffe zu bleichen. Man hängt die naſſen Stoffe in einer verſchloſſenen Kammer auf, worin man Schwefel in einer Schaale verbrennt. Das monothionigſaure Gas verdichtet ſich an den naſſen Stoffen und zerſtört die färbende Subſtanz. Das Bleichen leinener und baumwollener Stoffe geſchieht mittelſt Chlor, dieſes läßt ſich aber nicht bei Wolle und Seide anwenden, weil dieſe durch das Chlor heftig angegriffen werden. Demnach läßt ſich die monothionige Säure auch anwenden, um allerlei Flecken aus Weißzeug zu entfernen, wenn dieſe z. B. durch rothe Fruchtſäfte entſtanden ſind. Man braucht nur die befeuchtete Stelle über ein Stückchen brennenden Schwefels zu halten oder ſelbſt über ein paar brennende Schwefelhölzer. Man muß dann die Stelle gut auswaſchen, um den veränderten organiſchen Farbſtoff vollſtändig zu entfernen; ohne dieſe Vorſicht, erſcheint oftmals der Fleck nach einiger Zeit wieder.

§ 132. Chlorgas und monothionige Säure zeigen im völlig trocknen Zuſtande bei gewöhnlicher Temperatur und im zerſtreuten Lichte keine Wirkung auf einander; ſobald man aber das Gasge-

menge den direkten und intenſiven Sonnenſtrahlen ausſetzt, ſo tritt eine Verbindung ein, wobei ſich eine farbloſe, leicht bewegliche Flüſſigkeit bildet, die man durch Deſtillation über Queckſilber vom aufgelöſten freien Chlor befreien kann. Die Dichtigkeit dieſer Flüſſigkeit iſt 1,66; ihr Siedepunkt iſt bei 77°. Ihre Dampfdichte iſt 4,665. Sie hat einen äußerſt heftigen erſtickenden Geruch. Da ſie durch Vereinigung gleicher Volume Chlorgas und monothioniger Säure gebildet wird, ſo iſt ihre Formel $SO^2 Cl$. In Berührung mit Waſſer zerſetzt ſie ſich ſogleich in Monothionſäure und in Chlorwaſſerſtoffſäure.

Bringt man Chlorgas und monothionigſaures Gas im feuchten Zuſtande mit einander in Berührung, ſo bildet ſich unmittelbar Monothionſäure und Chlorwaſſerſtoffſäure.

Monothionige Säure		Monothionſäure
Waſſer	Sauerſtoff ...	Monothionſäure
Waſſer	Waſſerſtoff ...	Chlorwaſſerſtoffſäure.
Chlor		Chlorwaſſerſtoffſäure.

Monothionſäure. SO^3

(Schwefelſäure.)

§ 133. Wir haben oben (§ 131) geſehen, daß die monothionige Säure in Waſſer gelöſt Sauerſtoff aus der Luft abſorbirt und ſich in Monothionſäure verwandelt. Leichter wird dieſe Umwandlung durch kräftige Oxydationsmittel wie z. B. concentrirte Salpeterſäure bewirkt. Leitet man einen Strom von monothionigſaurem Gas in concentrirte Salpeterſäure und erhitzt dann zum Sieden, ſo wird die monothionige Säure gänzlich in Monothionſäure übergeführt, und die Salpeterſäure geht dafür in Unterſalpeterſäure über.

Man erhält ebenfalls Monothionſäure, wenn man Schwefel mit Salpeterſäure erhitzt; doch bedarf es dazu ziemlich langer Zeit, um Schwefel auf dieſe Weiſe völlig in Monothionſäure überzuführen.

Durch dieſe beiden Verfahrungsarten erhält man Gemiſche von Monothionſäure, Salpeterſäure und Waſſer. Deſtillirt man dieſes in einer gläſernen Retorte, ſo geht zuerſt Salpeterſäure mit mehr oder weniger Waſſer über, wobei die Temperatur des ſiedenden Retorten-Inhalts ſtets höher ſteigt, bis ſie endlich 325° erreicht hat, wo ſie conſtant wird; jetzt deſtillirt eine gleichartige ſehr ſaure Flüſſigkeit über, eine Verbindung von Monothionſäure mit Waſſer, die unter dem Namen der concentrirten Schwefelſäure bekannt iſt und deren Eigenſchaften wir nun zunächſt betrachten wollen. (Wenn der Name „Monothionſäure" auch fernerhin, da wo es ſich um theoretiſche Erklärungen handelt, mehrfach angewandt werden wird, ſo iſt doch der Name „Schwefelſäure" zu allgemein gebräuchlich, als daß er ganz zu unterdrücken wäre.)

§ 134. Die concentrirte Schwefelſäure ſtellt eine Flüſſigkeit von öliger Conſiſtenz dar, deren Dichte bei 15° 1,843 iſt; ſie ſiedet bei 325°, iſt geruchlos und zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Spannkraft ihres Dampfes; denn läßt man zwei Schaalen, wovon die eine concentrirte Schwefelſäure und die andere eine wäſſrige Auflöſung von Chlorbaryum enthält, mehrere Tage lang unter dem Recipienten der Luftpumpe ſtehen, ſo zeigt nach Verlauf dieſer Zeit die Chlorbaryumlöſung keine Trübung. Verdampfte aber wirklich etwas Merkliches von der Schwefelſäure, ſo müßten dieſe Dämpfe in Berührung mit der Chlorbaryumlöſung dies Salz zerſetzen und unlöslichen ſchwefelſauren Baryt erzeugen, der ſich als ein weißes Pulver niederſchlagen würde.

Die concentrirte Schwefelſäure gefriert bei — 35°

Die Schwefelſäure gehört zu den ſtärkſten Säuren, die man kennt; ſie röthet Lakmus ſehr ſtark, ſelbſt noch mit ihrer tauſendfachen Menge Waſſer verdünnt; unter Mitwirkung der Wärme treibt ſie die meiſten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Dieſes beruht auf zwei Gründen, zuerſt nämlich auf der Stärke der Säure, dann aber auch auf dem ſehr hohen Siedepunkte derſelben. Aus dieſem letzteren Grunde iſt die Schwefelſäure insbeſondere im Stande in der Wärme die Chlorwaſſerſtoffſäure und die Salpeterſäure auszutreiben. Dagegen wird die Schwefelſäure in höheren Temperaturen durch Phosphorſäure und Borſäure ausgetrieben,

während dieſe Säuren bei gewöhnlicher Temperatur viel ſchwächer ſind als die Schwefelſäure; aber ſie ſind viel weniger flüchtig, als dieſe.

Die Deſtillation der concentrirten Schwefelſäure in einer Glasretorte iſt wegen des Stoßens der ſiedenden Säure eine gefährliche Arbeit. Dies Stoßen wird manchmal ſo heftig, daß dadurch die Retorte ſoweit emporgehoben wird, daß ſie beim Zurückfallen zerbrechen kann. Regelmäßiger wird das Sieden, wenn man einige Stückchen Platindraht in die Retorte thut; die Dampfblaſen entwickeln ſich dann nicht mehr von den Wänden der Retorte aus, ſondern von den Enden der Metalldrähte. Dennoch läßt ſich dieſe Deſtillation nur dann gefahrlos ausführen, wenn man die Säure, anſtatt vom Boden aus, von den Seitenwänden der Retorte erhitzt. Man ſtellt die Retorte zu dieſem Zwecke in ein ringförmiges Eiſendrathgitter, wie es Fig. 200 darſtellt; die Kohlen werden dann rings um die Retorte herum gelegt, deren Boden aber ganz frei bleibt. Damit ſich aber die Dämpfe nicht an der oberen Wölbung der Retorte verdichten, bedeckt man ſie mit einer Kuppel A aus Eiſenblech, die auf das Eiſengitter geſtellt wird und zum Durchlaſſen des Retortenhalſes paſſend aus-

Fig. 200.

geſchnitten iſt. Das Sieden geht nun von den Seitenwänden der Retorte aus ohne zu ſtoßen von Statten.

Die concentrirte Schwefelſäure zieht mit großer Begierde Waſſer an. So entzieht ſie der Lüft ſehr kräftig den in ihr enthaltenen Waſſerdampf; auch haben wir bereits öfter geſehen, wie man ſie in Laboratorien zum Trocknen der Gaſe anwendet. Ihre

Verwandtſchaft zum Waſſer iſt ſo groß, daß ſie oft in Berührung mit organiſchen Subſtanzen die Bildung von Waſſer veranlaßt aus dem Sauerſtoff und Waſſerſtoff, welchen jene enthalten. Hierauf beruht die Verkohlung der Korkſtöpſel, die mit der concentrirten Schwefelſäure in Berührung gekommen ſind. Der Kork iſt, wie die meiſten vegetabiliſchen Subſtanzen, eine Verbindung von Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff. Unter dem Einfluſſe der concentrirten Schwefelſäure verbindet ſich ein Theil des Waſſerſtoffs und Sauerſtoffs zu Waſſer, das nun an die Schwefelſäure tritt, der Kohlenſtoff bildet mit dem rückſtändigen Waſſerſtoff und Sauerſtoff eine ſchwarzbraune Subſtanz, die dem Kork das Anſehn giebt, als ob er am Feuer verkohlt wäre.

Wenn man concentrirte Schwefelſäure in Waſſer gießt, ſo ſieht man die Säure in ſyrupartigen Streifen durch das Waſſer niederſinken und am Boden des Glaſes eine getrennte Schicht bilden, die ſich nur langſam im überſtehenden Waſſer auflöſt; rührt man aber die Flüſſigkeiten durcheinander, ſo löſen ſie ſich unmittelbar unter großer Entwickelung von Wärme auf.

Es iſt ſehr gefährlich Waſſer in concentrirte Schwefelſäure zu gießen. Ein Theil des Waſſers verbindet ſich unter bedeutender Wärme-Entwickelung mit der Säure, ein anderer Theil des Waſſers wird hiedurch augenblicklich in Dampf verwandelt, der nun die Säure aus dem Gefäße herausſchleudern kann. Will man alſo Schwefelſäure mit Waſſer miſchen, ſo muß man die Säure in einem dünnen Strahle in das Waſſer gießen, welches man hiebei in eine rotirende Bewegung verſetzt.

Concentrirte Schwefelſäure, mit Eis oder Schnee in Berührung gebracht, bringt dieſe ſehr ſchnell zum Schmelzen. Die Verwandtſchaft der Säure zum Waſſer veranlaßt das Schmelzen des Eiſes; dieſes abſorbirt aber, indem es in den flüſſigen Zuſtand übergeht, eine große Menge Wärme, die es nur dem Gemiſch entziehen kann. Auf der anderen Seite wird aber durch die Verbindung der Schwefelſäure mit Waſſer Wärme entwickelt. Es wird alſo ein Steigen oder ein Sinken der Temperatur ſtatt finden, je nachdem die eine oder die andere Wirkung die vorwaltende iſt. Wenn man 4 Theile concentrirte Schwefelſäure

und 1 Theil zerſtoßenes Eis raſch unter einander miſcht, ſo ſteigt die Temperatur bis auf 100°; miſcht man aber 1 Theil Säure mit 4 Theile Eis, ſo ſinkt die Temperatur oft bis — 20°.

§ 135. Die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure läßt ſich folgender Maaßen beſtimmen:

Man wägt ſehr genau 5 Gramm Schwefel in einem kleinen Glaskolben ab, ſchüttet ſehr concentrirte Salpeterſäure darauf und erwärmt nun mäßig. Der Schwefel wird dadurch in Schwefelſäure verwandelt, die dann mit der überſchüſſigen Salpeterſäure und mit Waſſer gemengt iſt. Wenn der Schwefel vollſtändig verſchwunden iſt, ſo läßt man das Ganze einige Zeit ſieden, wobei die Salpeterſäure mit einem Theile des Waſſers entweicht. In dem Kolben befindet ſich jetzt noch ein Gemenge von Waſſer und Schwefelſäure. Um nun zu finden, wieviel waſſerfreie Schwefelſäure darin vorhanden iſt, verbindet man die Säure mit einer waſſerfreien Baſis, die mit ihr ein waſſerfreies ſchwefelſaures Salz bildet. Man wählt hiezu vorzugsweiſe Bleioxyd, was ſich leicht rein erhalten läßt. Man wägt alſo eine gewiſſe Menge deſſelben, etwa 50 Gramm ab, (dieſe Menge des Oxydes muß größer ſein als die, welche zur Sättigung der Säure erforderlich iſt,) und ſchüttet ſie in den Kolben; die Schwefelſäure verbindet ſich nun mit einem Theile des Bleioxydes zu ſchwefelſaurem Bleioxyd, und das Waſſer wird frei. Durch Erwärmen wird dies Letztere völlig verjagt; um auch die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu verjagen, bläſt man zuletzt mittelſt eines Blaſebalgs an deſſen Spitze man ein Glasrohr befeſtigt hat, in den Kolben, wie wir dies bereits oben (§ 107) geſehen haben.

Nach dem Erkalten wägt man den Kolben; man findet ſein

Gewicht	62,5
Zieht man hievon das Gewicht des zugeſetzten Bleioxyds ab	50,0
ſo bleibt für das Gewicht der Schwefelſäure	12,5

5 Gramm Schwefel haben alſo 12,5 Gramm Schwefelſäure geliefert.

Bei dieſem Verfahren muß man befürchten, daß beim Sieden der Flüſſigkeit eine kleine Menge Schwefelſäure verloren geht;

weil über 100° die Tenſion des Dampfes dieſer Säure ſehr merklich iſt.

Man kann auch auf eine andere Art, die frei von dieſer Fehlerquelle iſt, die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure beſtimmen.

Man verwandelt 5 Gramm Schwefel mittelſt Salpeterſäure in Schwefelſäure; jedoch nicht in einem Kolben, ſondern in einer Retorte mit Vorlage. Die geringe Menge von Schwefelſäure, die mit übergeführt wird, verdichtet ſich dann in der Vorlage.

Wenn dann aller Schwefel völlig in Schwefelſäure übergeführt und die in der Vorlage verdichtete Flüſſigkeit, mit dem Inhalte der Retorte vereint, in einen Kolben geſpült iſt, ſo ſetzt man, anſtatt wie vorher die überſchüſſige Salpeterſäure durch Erwärmen zu verjagen, wodurch ein kleiner Verluſt an Schwefelſäure herbeigeführt würde, Waſſer hinzu und gießt hierauf zu der zum Sieden erhitzten Flüſſigkeit eine Auflöſung von Chlorbaryum; dann bildet ſich ein in Waſſer völlig unlöslicher Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt. Der Niederſchlag wird auf einem Filter geſammelt, mit heißem Waſſer ſorgfältig ausgewaſchen, bis das abtropfende Waſchwaſſer durch Schwefelſäure nicht mehr getrübt wird. Das Filter wird dann getrocknet und in einem kleinen Platintiegel an der Luft geglüht. Hienach hält der ſchwefelſaure Baryt kein Waſſer mehr zurück, das verbrannte Filter läßt einen ſo unbedeutenden Rückſtand von Aſche, daß dieſer, wenn das Filter recht klein war, vernachläſſigt werden kann. Man tarirt nun den Tiegel mit ſeinem Inhalte auf der Waage, entleert ihn vollſtändig und ſetzt dann den leeren Tiegel wieder auf die Waage; das Gewicht, was man nun zu dem leeren Tiegel auf die Schale legen muß, um das Gleichgewicht herzuſtellen, giebt genau das Gewicht des ſchwefelſauren Baryt. Dies Gewicht wird 36,45 Gramm betragen; nun weiß man, daß 100 Theile ſchwefelſaurer Baryt enthalten.

Schwefelſäure . . .	34,29
Baryt	65,71
	100,00;

folglich enthalten 36,45 Theile deſſelben 12,50 Schwefelſäure.

Doch wollen wir noch ein drittes Verfahren angeben, wie man auf ſynthetiſchem Wege die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure beſtimmen kann.

Es findet ſich in der Natur Schwefelblei PbS, völlig rein und wohl kryſtalliſirt, der Bleiglanz der Mineralogen. Man wägt eine beſtimmte Quantität des ſehr fein zerriebenen Minerals (etwa 10 Gramm) in einem kleinen Kolben ab und behandelt dies mit concentrirter Salpeterſäure. Hiedurch wird das Schwefelblei in ein ſchwefelſaures Bleioxyd ($PbO + SO^3$) verwandelt. Die vollſtändige Verwandlung erkennt man daran, daß ſich das graue metalliſche Pulver des Schwefelbleis gänzlich in ein weißes Pulver verwandelt hat. Nun wird alles zur Trockne verdunſtet, und auf die oben angegebene Weiſe (§ 107) vollkommen ausgetrocknet. Auf dieſem Wege findet ſich, daß 10 Gramm Schwefelblei 12,676 ſchwefelſaures Bleioxyd liefern; die eingetretene Gewichtszunahme iſt der vom Schwefel und vom Blei aufgenommene Sauerſtoff, wodurch ſich der Schwefel in Schwefelſäure und das Blei in Bleioxyd verwandelte. Wir werden ſpäter ſehen, daß in allen neutralen ſchwefelſauren Salzen der in der Baſis enthaltene Sauerſtoff ⅓ von dem in der Säure enthaltenen ausmacht; folglich beträgt die vom Schwefel aufgenommene Menge Sauerſtoff, durch welchen er ſich in Schwefelſäure verwandelte ¾. 2,676 Gramm = 2,007 Gramm.

Die Zuſammenſetzung des ſchwefelſauren Bleioxydes läßt ſich aber auch ſynthetiſch leicht beſtimmen. Zu dieſem Zwecke wägt man 10 Gramm Bleioxyd in einem Platintiegel ab, und übergießt dieſes mit überſchüſſiger Schwefelſäure. Nachdem das Oxyd hiedurch in ein ſchwefelſaures Salz verwandelt iſt, verjagt man alle überſchüſſige Säure durch allmähliges Erhitzen des Tiegels über der Weingeiſtlampe bis zur Rothglühhitze. Durch Wägung des erkalteten Tiegels findet man das Gewicht des ſchwefelſauren Bleioxydes. Sein Gewicht wird 13,585 Gramm betragen; woraus ſich ergiebt, daß 10 Gramm Bleioxyd 3,585 Gr. Schwefelſäure aufnehmen, oder daß, mit anderen Worten, das ſchwefelſaure Bleioxyd beſteht aus:

Schwefelſäure . . .	3,585	oder	26,39
Bleioxyd	10,000		73,61
	13,585		100,00

Folglich beträgt in 12,676 Gramm ſchwefelſaurem Bleioxyd die Schwefelſäure 3,345 Gramm, welche 2,007 Sauerſtoff enthält.

So gelangt man zum Endreſultate, daß 3,345 Gr. Schwefelſäure 2,007 Gramm Sauerſtoff und 1,338 Gramm Schwefel enthalten, woraus ſich ergiebt, daß die waſſerfreie Schwefelſäure beſteht aus

Schwefel	40,00
Sauerſtoff . . .	60,00
	100,00.

Bezieht man dieſe Zuſammenſetzung auf 200 Gewichtstheile Schwefel, welche deſſen Aequivalent repräſentiren, ſo erhält man:

Schwefel	200
Sauerſtoff . . .	300
	500;

dies entſpricht 1 Aequivalente Schwefel und 3 Aequival. Sauerſtoff; die Formel der waſſerfreien Schwefelſäure iſt alſo S^3O, und ihr Aequivalent 500,00.

Auch auf analytiſchem Wege läßt ſich die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure beſtimmen. Leitet man nämlich concentrirte Schwefelſäure in Dampfform durch ein rothglühendes Porcellanrohr, ſo zerſetzt ſie ſich in Waſſer, was frei wird, und in ein Gasgemenge von monothioniger Säure und freiem Sauerſtoff. Man findet dann, daß dieſe Gaſe mit einander gemengt ſind genau nach dem Verhältniß von 2 Vol. monothioniger Säure auf 1 Vol. Sauerſtoff. Nun enthalten 2 Volume monothioniger Säure ⅓ Volum Schwefeldampf und 2 Vol. Sauerſtoff; alſo enthält die Monothionſäure:

⅓ Vol. Schwefeldampf, welches wiegt	...	2,218
3 Vol. Sauerſtoff, welche wiegen	......	3,318
		5,536;

dies ergiebt für die procentiſche Zuſammenſetzung der Monothionſäure:

Schwefel	40,06
Sauerſtoff ...	59,94
	100,00.

Dieſe Zuſammenſetzung weicht nur wenig ab von dem Ergebniß der ſynthetiſchen Methode. Es muß indeſſen bemerkt werden, daß die eben beſchriebene analytiſche Methode weniger genau iſt, als die oben beſchriebenen ſynthetiſchen. Sie erfordert nämlich: 1. Die Meſſung des Volums zweier Gaſe, eine Meſſung die ſtets einige Unſicherheiten darbietet, vorzüglich aber bei dem monothionigſaurem Gaſe, welches vom Mariotte'ſchen Geſetze bedeutend abweicht. 2. Sie ſtützt ſich auf die Dampfdichte des Schwefels, für die wir bisher nur einen annähernden Werth kennen, da die Beſtimmung derſelben mit ſehr großen Schwierigkeiten verbunden iſt.

§ 136. Die concentrirte Schwefelſäure, mit der wir uns bisher ausſchließlich beſchäftigt haben, iſt keine waſſerfreie Säure; ſie enthält eine beſtimmte Menge Waſſer, deſſen genaue Beſtimmung von Wichtigkeit iſt. Man wägt in einem kleinen Kolben 100 Gr. Bleioxyd ab, welches ſehr rein und höchſt fein gepulvert ſein muß. Auf dieſes gießt man vorſichtig mittelſt einer Pipette eine beſtimmte Menge Säure, die man analyſiren will. (Dieſe Menge darf aber nicht ſo groß ſein, daß dadurch alles Bleioxyd verwandelt werden könnte.) Man wägt nun den Kolben wieder und findet für ſeinen Inhalt das Gewicht P; die Gewichtszunahme (P—100) ergiebt die Menge der angewandten concentrirten Schwefelſäure. Nun fügt man ein wenig Waſſer hinzu, um die Verbindung der Schwefelſäure mit dem Bleioxyde zu befördern, verdunſtet darauf alles Waſſer und trocknet zuletzt, wie es bereits oben (§ 107)

angegeben iſt. Wägt man dann wieder und findet den Rückſtand an Gewicht = P′, ſo beſteht dies aus 100 Gramm Bleioxyd und aus der waſſerfreien Schwefelſäure, die in dem Gewicht (P—100) concentrirter Schwefelſäure enthalten war; (P—P′) giebt das Gewicht des Waſſers, was in dieſer Säure enthalten war.

Auf dieſe Weiſe findet man, daß 100 Theile concentrirte Schwefelſäure enthalten 18,3 Waſſer und 81,7 waſſerfreie Säure.

Beziehen wir dieſe Zuſammenſetzung auf 500 Gewichtstheile waſſerfreier Schwefelſäure, auf ihr Aequivalent, ſo finden wir:

Schwefelſäure	500,0
Waſſer	112,5
Concentrirte Schwefelſäure.	612,5.

Dieſe Zahlen geben nämlich für die procentiſche Zuſammenſetzung:

Schwefelſäure ...	81,64
Waſſer	18,36
	100,00.

Da nun 112,5 genau einem Aequivalent Waſſer (§ 88) entſpricht, ſo enthält die concentrirte Schwefelſäure 1 Aequivalent Waſſer und 1 Aequivalent waſſerfreie Schwefelſäure; ihre Formel iſt demnach $SO^3 + HO$ oder $(HO + SO^3)$. Ihr Aequivalent iſt 612,5.

Dieſe Verbindung der Schwefelſäure mit Waſſer, das Einfach-Schwefelſäurehydrat, (welches wir bei ſtrenger Befolgung der Principien unſerer Nomenclatur als neutrales monothionſaures Waſſerſtoffoxyd zu bezeichnen hätten,) iſt nicht die einzige Verbindung nach feſten Verhältniſſen, welche die Schwefelſäure mit Waſſer bilden kann. Setzt man der concentrirten Schwefelſäure gerade ſoviel hinzu, als ſie bereits enthält, ſo bekommt man das zweite Hydrat, $(SO^3 + 2HO)$, welches bei einer Temperatur die 0° ſehr nahe liegt, in großen Kryſtallen anſchießt. Wir wiſſen, daß Kryſtalliſation ſtets ein Zeichen dafür iſt, daß der kryſtalliſirende Körper eine chemiſche Verbindung iſt. Dieſe Kryſtalle

ſind bei Temperaturen unter $+7^0$ bis $+8^0$ beſtändig; man findet ſie deßhalb oft während des Winters in der käuflichen concentrirten Schwefelſäure, weil dieſe ſelten den höchſten Concentrationsgrad erreicht und ſich dann ein Theil als kryſtalliſirtes Hydrat $SO^3 + 2HO$ abſcheiden kann.

Wenn man Waſſer und concentrirte Schwefelſäure mit einander miſcht, ſo findet ſich das Volum des Gemiſches ſtets kleiner als die Summe der Volume von den einzelnen gemiſchten Flüſſigkeiten; man ſagt dann, es hat eine Contraction ſtatt gefunden. Mag durch v das Volum der concentrirten Säure, durch v′ das des Waſſers und durch V das Volum der Flüſſigkeit nach dem Miſchen, dargeſtellt werden, ſo nennt man den Bruch $\frac{V}{v+v'}$ den Contractions-Bruch. Der Werth deſſelben iſt am kleinſten bei einer Miſchung von Schwefelſäure und Waſſer, welche der Formel $SO^3 + 3HO$ entſpricht. Dieſer Umſtand hat die Chemiker bewogen, die Exiſtenz einer dritten Verbindung von Schwefelſäure und Waſſer hier anzunehmen.

Erhitzt man die verſchiedenen Hydrate von Schwefelſäure in einer Retorte, ſo ſieht man an einem eingeſenkten Thermometer, daß nur das erſte Hydrat $SO^3 + HO$ einen conſtanten Siedepunkt darbietet; die anderen Hydrate geben Waſſer ab, wobei dann der Siedepunkt allmählig ſteigt bis auf 325°, d. h. bis auf den Siedepunkt der concentrirten Säure. Alſo iſt das Hydrat $SO^3 + HO$ das einzige, welches unverändert deſtillirt werden kann.

§ 137. Außer der concentrirten Schwefelſäure ſtellt man fabrikmäßig auch noch eine beſondere Schwefelſäure dar, welche unter dem Namen: rauchende, ſächſiſche oder Nordhäuſer Schwefelſäure bekannt iſt. Dieſe Säure, deren Bereitung wir bald mittheilen werden, beſteht aus einer Auflöſung von waſſerfreier Schwefelſäure in Einfach-Schwefelſäurehydrat $SO^3 + HO$. Erwärmt man die Nordhäuſer Schwefelſäure vorſichtig in einer Glasretorte, ſo zerlegt ſie ſich in waſſerfreie Schwefelſäure, die in Dampfform entweicht und in Einfach-Schwefelſäurehydrat, welches in der Retorte zurückbleibt. Fängt man jene Dämpfe in

einem kleinen langhalſigen Kolben auf, welcher ſich in einer Kälte=miſchung befindet, ſo verdichten ſie ſich zu langen weißen glänzenden Nadeln, die Maſſen bilden vom Anſehen das Asbeſtes. Die waſſerfreie Schwefelſäure ſchmilzt bei 25° und ſiedet zwiſchen 30° und 35°; ihr Dampf iſt farblos. Sie zieht mit größter Begierde Waſſer an. Wirft man ein wenig derſelben in Waſſer, ſo hört man ein ähnliches Geräuſch, wie wenn man ein glühendes Eiſen in Waſſer taucht. Bei der Verbindung der waſſerfreien Säure mit Waſſer wird eine ſehr bedeutende Menge Wärme frei; es folgt daraus, daß durch die hohe Temperatur, welche bei Berührung der waſſerfreien Säure und des Waſſers hervorgerufen wird, die angrenzenden Waſſertheilchen in Dampf verwandelt werden; dieſer Dampf wird dann aber durch die benachbarten Lagen von kaltem Waſſer gleich wieder verdichtet. Durch dieſe raſche Folge von Dampfbildung und Wiederverdichtung deſſelben entſteht das Ziſchen, welches ebenſo durch Eintauchen eines ſtark erhitzten Körpers, wie z. B. eines rothglühenden Eiſens, in Waſſer hervorgebracht wird. Läßt man einen Tropfen Waſſer in eine Flaſche mit waſſerfreier Schwefelſäure fallen, ſo findet unter Lichtentwickelung eine Exploſion ſtatt.

Die waſſerfreie Schwefelſäure ſtößt an der Luft einen dicken weißen Rauch aus. Dieſe Säure hat ſchon bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Dampf=Tenſion; denn ſie nähert ſich dann ſchon ſehr der Temperatur von 35°, bei der ſie unter gewöhnlichem Atmoſphärendruck zum Sieden kommt. Dagegen beſitzt das Einfach=Schwefelſäurehydrat $SO^3 + HO$, unter den nämlichen Umſtänden, keine merkliche Dampf=Tenſion. Daraus folgt, daß die waſſerfreie Schwefelſäure an der Luft reichlich Gas entwickeln wird, welches ſich nun aber unmittelbar mit den Waſſerdämpfen der Luft verbinden und ſo das Hydrat der Säure bilden wird; dieſes letztere muß ſich dann in Form eines Nebels niederſchlagen. Wir haben ſchon früher (§ 102) das Rauchen des Einfach=Salpeterſäurehydrats auf ganz analoge Weiſe erklärt. Mit allen anderen gasförmigen oder flüchtigen Subſtanzen, die an der Luft rauchen, verhält es ſich ebenſo.

§ 138. Die waſſerfreie Schwefelſäure läßt ſich unmittelbar

darſtellen durch Zerſetzung des doppelt ſchwefelſauren Natrons ($NaO + 2SO^3$) in der Hitze; dies Salz verliert hiebei die Hälfte ſeiner Schwefelſäure bei einer Temperatur, in welcher dieſe Säure noch nicht zerſetzt wird.

Man miſcht 3 Theile friſch geglühtes neutrales ſchwefelſaures Natron, was alſo waſſerfrei iſt, mit 2 Theilen concentrirter Schwefelſäure, und erhitzt dann allmählig bis zum Dunkelroth-glühen. Zuerſt bläht ſich die Maſſe durch das entweichende Waſſergas ſtark auf, endlich ſchmilzt ſie ruhig. Man gießt ſie dann in Platten aus, die nun, zerbrochen in kleine Stücke, unmittelbar in eine irdene Retorte gebracht werden; die Vorlage wird mit Eis umgeben und dann vorſichtig erhitzt; es deſtillirt die Hälfte der Schwefelſäure waſſerfrei über; ſie wird in der Vorlage verdichtet erhalten. Der Rückſtand in der Retorte iſt neutrales ſchwefelſaures Natron und kann durch erneute Behandlung mit concentrirter Schwefelſäure zur Darſtellung der waſſerfreien Säure beliebig oft dienen.

Man erhält auch waſſerfreie Schwefelſäure, wenn man ein Gemenge von monothionigſaurem Gas und Sauerſtoffgas durch ein rothglühendes Rohr leitet, in welchem ſich Platinſchwamm befindet. Die beiden Gaſe wirken nicht auf einander, wenn ſie durch das erhitzte Rohr, bei Abweſenheit jenes im höchſt fein zertheilten Zuſtande befindlichen Platins geleitet werden; dies Metall erleidet dabei durchaus keine Veränderung. Wir finden hier alſo ein neues Beiſpiel jenes noch räthſelhaften Einfluſſes, den einige Körper durch ihre Gegenwart auf chemiſche Verbindungen und Zerſetzungen ausüben, und welchen wir oben (§ 91) Contact-Wirkung oder katalytiſche Kraft genannt haben.

Kühlt man die Nordhäuſer Säure unter 0° ab, ſo ſetzen ſich darin Kryſtalle ab, die einem Hydrate angehören, was weniger Waſſer enthält als das Einfach-Schwefelſäurehydrat; ſeine Formel iſt: $2SO^3 + HO$.

Die Salze der Schwefelſäure mit den verſchiedenen Baſen zeigen der Einwirkung der Wärme ausgeſetzt, ein ſehr verſchiedenes Verhalten. Die Salze der Schwefelſäure mit den ſtärkſten Baſen, wie mit Kali, Natron, Baryt, Kalk, erleiden, ſelbſt in den

höchſten Temperaturen keine Veränderung. Die Salze der Schwefelſäure mit ſchwächeren Baſen, wie die mit den Oxyden der ſchweren Metalle, werden bei einer mehr oder weniger hohen Temperatur zerſetzt. Meiſtens zerſetzt ſich im letzteren Falle die Schwefelſäure in monothionige Säure und Sauerſtoff. Die von einigen Sesquioxyden mit der Schwefelſäure gebildeten Salze z. B. ſchwefelſaures Eiſenoxyd, zerſetzen ſich ſchon bei einer ſo niedrigen Temperatur, daß die freigewordene Schwefelſäure unzerſetzt entweicht. Auf dieſen letzteren Umſtand gründet ſich die Bereitung der Nordhäuſer Schwefelſäure.

Bei verſchiedenen Hüttenproceſſen, vorzüglich bei der Bearbeitung von Kupfererzen, gewinnt man, als Nebenprodukt, große Maſſen von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul, im Handel: grüner Vitriol genannt. Die Formel dieſes Salzes iſt:

$$(FeO + SO^3) + 7HO.$$

Beim Erhitzen verliert dies Salz zuerſt 6 Aequivalente Waſſer, das ſiebente entweicht dann erſt bei viel höherer Temperatur. Bei ſtärkerem Erhitzen geht das Eiſenoxydul in Eiſenſesquioxyd über, indem es einem Theile der Schwefelſäure Sauerſtoff entzieht, wodurch dieſe Säure dann in monothionige Säure verwandelt wird. Das Eiſenoxydul nimmt bei dieſem Uebergange in Oxyd (Sesquioxyd) noch halb ſoviel Sauerſtoff auf, als es bereits enthält; ſo wird die Hälfte der Schwefelſäure zerſetzt und in monothionige Säure verwandelt, welche letztere entweicht; ein baſiſch ſchwefelſaures Eiſenoxyd bildet nun den Rückſtand = $(Fe^2O^3 + SO^3)$.

Der Vorgang läßt ſich durch folgende Gleichung darſtellen:

$$2(FeO + SO^3) = SO^2 + (Fe^2O^3 + SO^3).$$

Fe^2O^3 iſt die Formel des Eiſenoxydes.

Erhitzt man nun ein wenig ſtärker, ſo zerſetzt ſich dann das baſiſch ſchwefelſaure Eiſenoxyd; Schwefelſäure wird frei, und Eiſenoxyd bleibt zurück. Da das ſchwefelſaure Eiſenoxyd ein wenig Waſſer bis zu ſeiner Zerſetzung zurückhält, ſo iſt die ſo erhaltene Schwefelſäure nicht ganz waſſerfrei.

Am Harz, wo hauptſächlich die rauchende Schwefelſäure im

Großen dargeſtellt wird, (und wo die Stadt Nordhauſen, ihr hauptſächlicher Stapelplatz, ihr den Namen verſchafft hat,) erhitzt man den auf Platten ausgebreiteten Vitriol an der Luft, bis er das meiſte Waſſer verloren hat. Er kommt nun in irdene Gefäße A (Fig. 201), die in 3 Reihen übereinander zu beiden Seiten eines Galeerenofens angeordnet ſind; jeder Ofen enthält ihrer 120. Man feuert mit Holz, bis die Entwickelung der Schwefelſäure beginnt, was man leicht durch den dicken Rauch bemerkt, der ſich an der Luft bildet. Man paßt dann an die erſten, als Retorten dienenden Gefäße ganz ähnlich geformte, nur kleinere Gefäße B an, die als Vorlagen dienen. In dieſen befindet ſich gewöhnliche concentrirte Schwefelſäure, die viel weniger werth iſt als die Nordhäuſer Säure; man betrachtet jene erſt dann als in dieſe letztere verwandelt, nachdem ſich die Produkte von vier nach einanderfolgenden Deſtillationen in ihr verdichtet haben. Die ſo erhaltene rauchende Säure beſteht dann ungefähr aus ⅙ waſſerfreier und ⅚ einfach-hydratiſcher Säure.

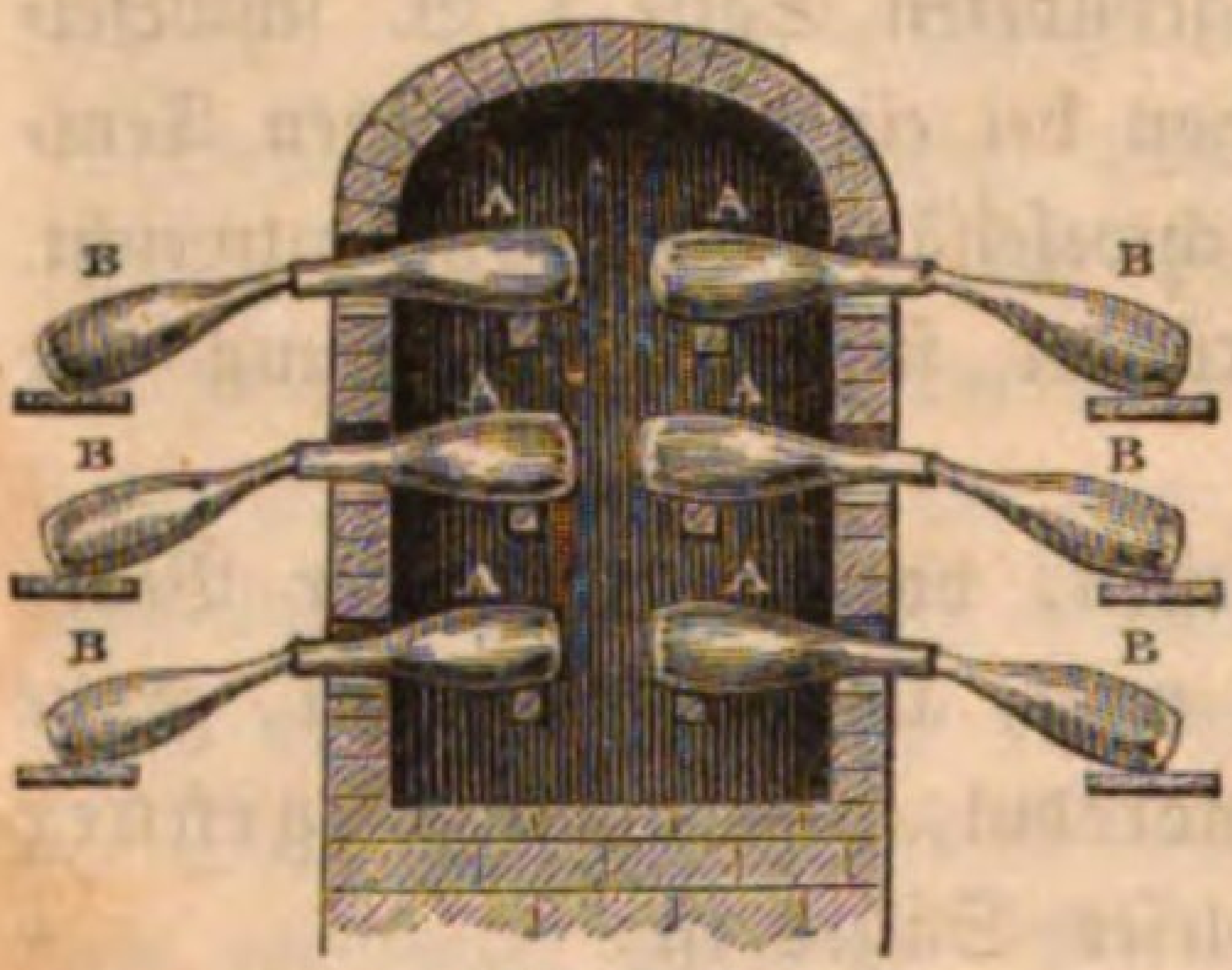


Fig. 201.

Ein Produkt, ähnlich der Nordhäuſer Säure, kann man auch im Laboratorium auf folgende Weiſe darſtellen: Man thut Eiſenoxyd, wie es im Handel unter dem Namen: Colcothar vorkommt in eine irdene Retorte, benetzt es mit concentrirter Schwefelſäure und deſtillirt dann. Die zuerſt übergehende waſſerhaltige Portion beſeitigt man; die letzte iſt dann ſehr reich an waſſerfreier Schwefelſäure.

§ 139. Die techniſche Darſtellung des Einfach-Schwefelſäurehydrates, der ſogenannten engliſchen Schwefelſäure ſtützt ſich auf folgende chemiſche Proceſſe, die wir ſchon früher erwähnt haben:

1. Stickoxyd NO^2 verwandelt ſich, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, in Unterſalpeterſäure NO^4.

2. Unterſalpeterſäure, mit wenig Waſſer in Berührung, zerfällt in Einfach-Salpeterſäurehydrat und ſalpetrige Säure:

$$2NO^4 + HO = (NO^5 + HO) + NO^3.$$

3. Salpetrige Säure NO^3, in Berührung mit viel Waſſer, bildet waſſerhaltige Salpeterſäure und Stickoxyd:

$$3NO^3 + nHO = (NO^5 + nHO) + 2NO^2.$$

Folglich verwandelt ſich Unterſalpeterſäure, bei Gegenwart von viel Waſſer, in waſſerhaltige Salpeterſäure und Stickoxyd:

$$6NO^4 + nHO = 4(NO^5 + nHO) + 2NO^2.$$

4. Monothionige Säure SO^2, in Berührung mit waſſerhaltiger Salpeterſäure ($NO^5 + nHO$), verwandelt ſich in Schwefelſäure unter Bildung von Unterſalpeterſäure.

$$SO^2 + NO^5 + nHO = SO^3 + nHO + NO^4.$$

Der folgende Verſuch zeigt uns alle Vorgänge, die bei der Darſtellung der engliſchen Schwefelſäure ſtatt finden:

Man läßt in einen großen Ballon A (Fig. 202), deſſen

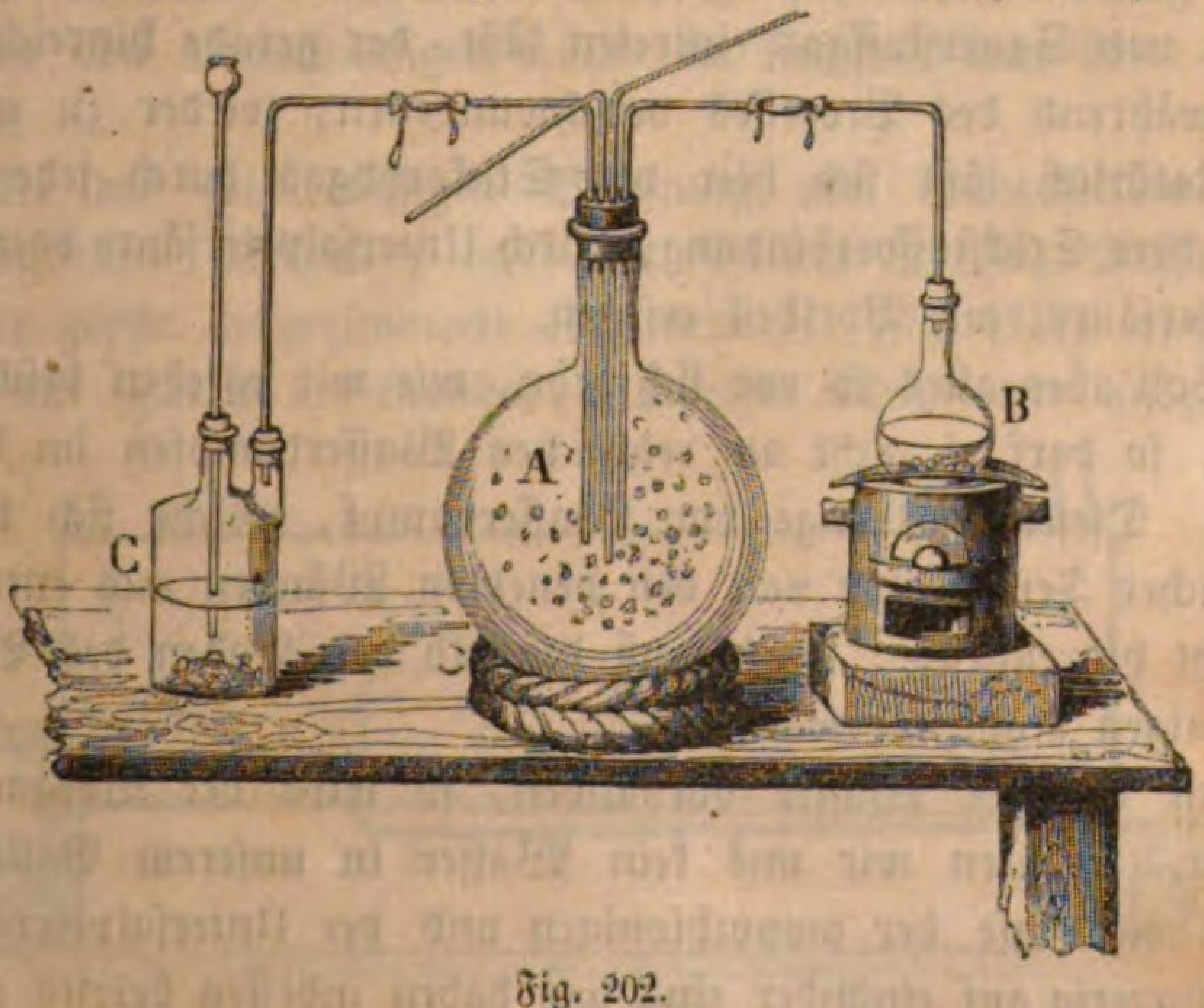


Fig. 202.

Wände mit Waſſer benetzt ſind und der mit Luft erfüllt iſt, gleichzeitig monothionigſaures Gas, erhalten durch Erhitzen von

Kupfer mit concentrirter Schwefelſäure in einem Kolben B, und Stickoxydgas, durch Einwirkung verdünnter Salpeterſäure auf Kupfer aus der Flaſche C entwickelt, einſtrömen.

Das Stickoxydgas verbindet ſich, indem es ſich mit der Luft im Ballon A miſcht, mit Sauerſtoff und bildet Unterſalpeterſäure NO^4. Unter dem Einfluſſe der Feuchtigkeit im Ballon verwandelt ſich darauf die Unterſalpeterſäure in waſſerhaltige Salpeterſäure und in Stickoxydgas. Die gebildete Salpeterſäure wirkt auf die monothionige Säure, verwandelt ſie in Schwefelſäure, wobei ſie ſelbſt zu Unterſalpeterſäure wird. Dieſe Säure zerſetzt ſich in Berührung mit Waſſer von neuem in Salpeterſäure und Stickoxyd. Dies neu gebildete Stickoxyd bildet, wenn noch Sauerſtoff genug in der Luft vorhanden iſt, mit dieſem wieder Unterſalpeterſäure, und ſo ſetzt ſich dieſe Folge von merkwürdigen Proceſſen ins Unendliche fort. So lange alſo noch Sauerſtoffgas im Ballon vorhanden iſt, kann eine und dieſelbe Quantität von Stickoxyd eine unbegränzte Menge von monothioniger Säure in Schwefelſäure überführen. Dies Reſultat läßt ſich wirklich auch erhalten, wenn man durch eine der vier Röhren des Ballons einen langſamen Strom von Sauerſtoffgas eintreten läßt, der gerade hinreicht, um den, während des Proceſſes verſchwundenen, wieder zu erſetzen.

Natürlich läßt ſich hier das Stickoxydgas durch jede ſauerſtoffreichere Stickſtoffverbindung, durch Unterſalpeterſäure oder durch Salpeterſäure, mit Vortheil erſetzen.

Soll aber alles ſo vor ſich gehn, wie wir es eben beſchrieben haben, ſo darf es nicht an reichlichen Waſſerdämpfen im Ballon fehlen. Diejenige Menge von Waſſerdampf, welche ſich bei gewöhnlicher Temperatur von den benetzten Wänden aus entwickelt, iſt nicht hinreichend. Man muß deßhalb den Boden des Ballons mit einigen Kohlen erwärmen.

Iſt weniger Waſſer vorhanden, ſo wird der Vorgang ein anderer. Denken wir uns kein Waſſer in unſerem Ballon, ſo wirken die Gaſe der monothionigen und der Unterſalpeter-Säure nur ſchwierig auf einander ein; wir haben indeſſen bereits geſehen (§ 132), daß durch Miſchung beider Subſtanzen im flüſſigen Zuſtande in einem Glasrohr, welches man darauf vor der Lampe

geſchloſſen hat, nach einiger Zeit eine Verbindung ſtatt findet, wodurch ein kryſtalliſirter Körper entſteht, deſſen Formel iſt: $(NO^3 + 2SO^3)$. Iſt ein wenig Waſſerdampf im Gasgemenge enthalten, ſo findet jener Vorgang viel leichter ſtatt und es bildet ſich eine kryſtalliſirte Verbindung, die ein Hydrat der vorigen Verbindung $(NO^3 + 2SO^3)$ iſt. Dieſes Hydrat bildet ſich im Ballon beſtändig und ſetzt ſich an den Wänden deſſelben in kleinen kryſtalliniſchen Büſcheln ab, wenn man den Ballon nicht erwärmt, und dann alſo nur die ſchwache Tenſion des Waſſerdampfes exiſtirt, welche der Temperatur der Umgebung entſpricht. Dieſe Kryſtalle bilden ſich in den Schwefelſäurefabriken ſehr oft von bedeutender Größe aus; man hat ſie dort Bleikammer-Kryſtalle genannt. Man muß ſie aber nicht als unbedeutende Bildungen des Zufalls betrachten, ſondern durch zweckmäßiges Verfahren ihre Bildung zu vermeiden ſuchen; kommen nämlich dieſe Kryſtalle nicht mehr mit Waſſer in Berührung, mit dem ſie ſich zerſetzen können, ſo löſen ſie ſich in der Schwefelſäure auf und verunreinigen ſie, außerdem geht ſo die Portion ſalpetriger Säure, die ſie enthalten, verloren, während ſie doch zur Verwandlung neuer Mengen von monothioniger Säure in Schwefelſäure hätte dienen können.

Bei der fabrikmäßigen Bereitung von Schwefelſäure nach der engliſchen Methode, wird der Ballon A (Fig. 202) durch mehrere große aufgezimmerte Kammern C (Fig. 203) erſetzt, die innen mit genau aufeinander gelötheten Bleiplatten ausgekleidet

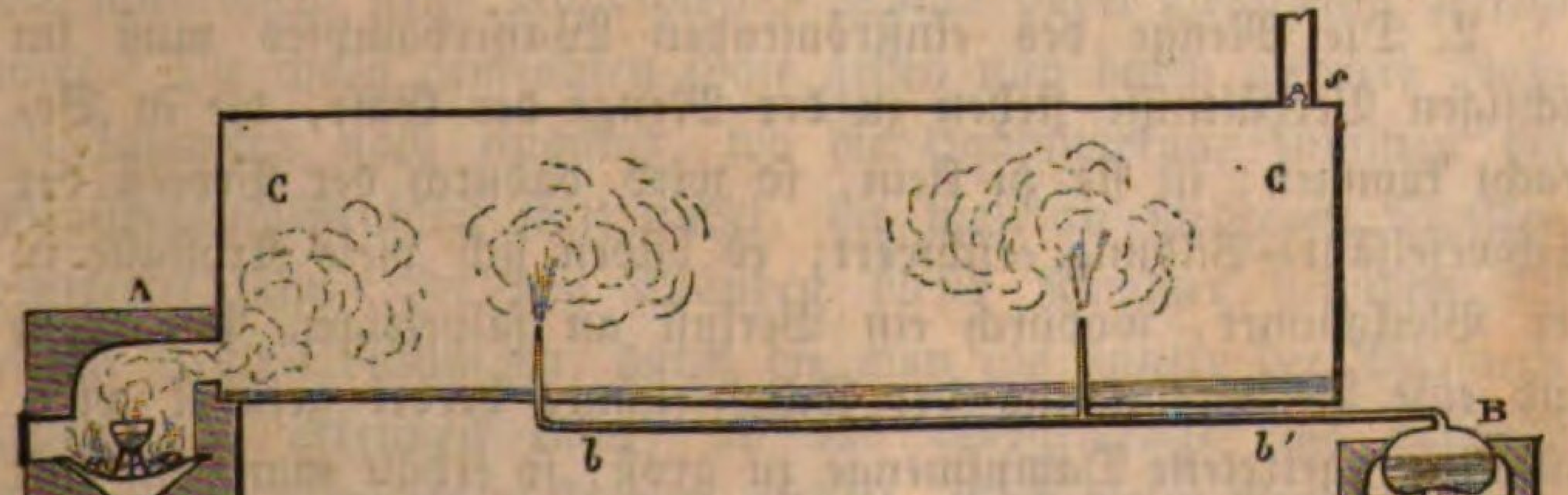


Fig. 203

ſind. Die monothionige Säure wird dabei durch Verbrennung von Schwefel in atmoſphäriſcher Luft gebildet; dies geſchieht in

einem beſonderen Ofen A auf einer großen Platte von Eiſenblech, welche ſchaalenförmig geformt wird, der Ofen iſt domartig überwölbt, und ein weiter gemauerter Kanal führt die gebildete monothionige Säure in die Bleikammer. Als ſauerſtoffliefernde Stickſtoffverbindung wendet man Stickoxyd, ſalpetrige Dämpfe, oder Salpeterſäure an. In einigen Fabriken ſtellt man ſalpeterſaures Kali in einer kleinen gußeiſernen Schüſſel mitten in die flache Schaale, auf welcher der Schwefel verbrennt; dort wird dieſe Schüſſel ſtark erhitzt; die monothionige Säure wirkt auf das ſalpeterſaure Kali, verwandelt es in ſchwefelſaures Kali unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches nun gemengt mit monothioniger Säure und überflüſſiger atmoſphäriſcher Luft in die Bleikammer gelangt. Damit nun der Proceß der Bildung von Schwefelſäure vor ſich gehen kann, läßt man aus dem Waſſerkeſſel B Strahlen von geſpannten Dämpfen in die Kammer eintreten. Die waſſerhaltige Schwefelſäure fällt dann wie ein Regen auf den Boden der Kammer nieder. Die hiebei angewandte Menge von ſalpeterſaurem Kali beträgt ungefähr $1/_{10}$ von der des verbrannten Schwefels. Eine am oberen Theile der Kammer angebrachte Oeffnung, mit einem Ventil s verſehen, geſtattet den rückſtändigen Gaſen einen Ausweg. Damit aber dieſe austretenden Gaſe ſo wenig als möglich Stickoxyd und monothionige Säure mit ſich fortführen, müſſen folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Das Verhältniß zwiſchen dem verbrannten Schwefel und dem Salpeter muß auf paſſende Weiſe geregelt werden.

2. Die Menge des einſtrömenden Waſſerdampfes muß im richtigen Verhältniſſe ſtehen zu der Menge der Gaſe, die in Betracht kommen; iſt ſie zu klein, ſo wird dadurch der Proceß der Schwefelſäure-Bildung erſchwert; es bilden ſich viele Kryſtalle in der Bleikammer, wodurch ein Verluſt an ſalpetrigen Produkten und eine Verunreinigung der Schwefelſäure herbei geführt wird. Iſt die eingetretene Dampfmenge zu groß, ſo erhält man eine mit Waſſer ſehr verdünnte Säure, wodurch dann ein beträchtlicher Koſtenaufwand veranlaßt wird, um die Säure wieder auf den erforderlichen Concentrationsgrad zu bringen.

3. Man muß der Bleikammer die möglichſt großen Dimen-

ſionen geben, damit die Gaſe lange in ihr verweilen; ſie müſſen ſo conſtruirt ſein, daß ſich die Gaſe vollſtändig miſchen. Zu dieſem Zwecke theilt man ſie gewöhnlich durch Bleiplatten, die an ihrem unteren Theile einige Oeffnungen haben, in mehrere Räume ab, oder man richtet mehrere Bleikammern ein, die durch bleierne Röhren unter einander verbunden werden. In jede Kammer läßt man dann einen oder mehrere Waſſerſtrahlen eintreten, die durch Hähne paſſend geregelt werden. Oft verbrennt man auch den Schwefel auf mehreren Oefen, um die monothionige Säure auf mehreren Punkten der Kammer zugleich eintreten laſſen zu können. Die Menge der in den Apparat eintretenden atmoſphäriſchen Luft wird durch zweckmäßig angebrachte Schieber regulirt und beliebig abgeändert.

In vielen Fabriken wendet man jetzt, ſtatt des Stickoxydes, Salpeterſäure an. Man verbrennt in den Oefen den Schwefel für ſich; die monothionige Säure, gemengt mit atmoſphäriſcher Luft, tritt zuerſt in eine kleine Kammer, wo ſich die durch den Gasſtrom mit fortgeriſſenen fremdartigen Subſtanzen abſetzen. Ein Bleirohr leitet die gemengten Gaſe in eine zweite Kammer, worin man Salpeterſäure ununterbrochen ausfließen läßt. Dieſe Säure befindet ſich in Behältern, die außerhalb aufgeſtellt ſind; man läßt ſie in Porcellanſchaalen fallen, welche, cascadenartig aufgeſtellt, ſich unmittelbar vor der Oeffnung des Rohrs befinden, welches das Gasgemenge von monothioniger Säure und Luft zuführt. Dieſer warme Gasſtrom läßt die Salpeterſäure verdampfen, die nun durch ſeine monothionige Säure dabei gleichzeitig zerſetzt wird. Die innig gemengten Gaſe gehen nun durch mehrere große Bleikammern nach einander, wo die Hauptwirkung inmitten der Waſſerdampfſtrahlen ſtatt findet, die man an mehreren Punkten eintreten läßt. In den Wänden dieſer Kammer befinden ſich einige kleine Oeffnungen, durch die man ins Innere der Kammern ſehen und erkennen kann, ob das Gasgemenge eine paſſende Menge von ſalpetrigem Dampf enthält. Nach dieſen Beobachtungen regulirt man den Ausfluß der Salpeterſäure.

In mehreren Fabriken erſetzt man jetzt den Schwefel durch Schwefelkies; d. h. durch ein Schwefeleiſen FeS^2, was an meh-

reren Orten in großer Menge vorkommt und folglich billiger zu ſtehen kommt, als der Schwefel. Dieſer Schwefelkies brennt auf einem zuvor erhitzten Ofen von ſelbſt fort, wobei der Schwefel monothionige Säure bildet. Die ſo erhaltene Schwefelſäure enthält aber ſtets ein wenig arſenige Säure, die von den Arſenikmetallen herſtammt, welche den Schwefelkies faſt immer begleiten.

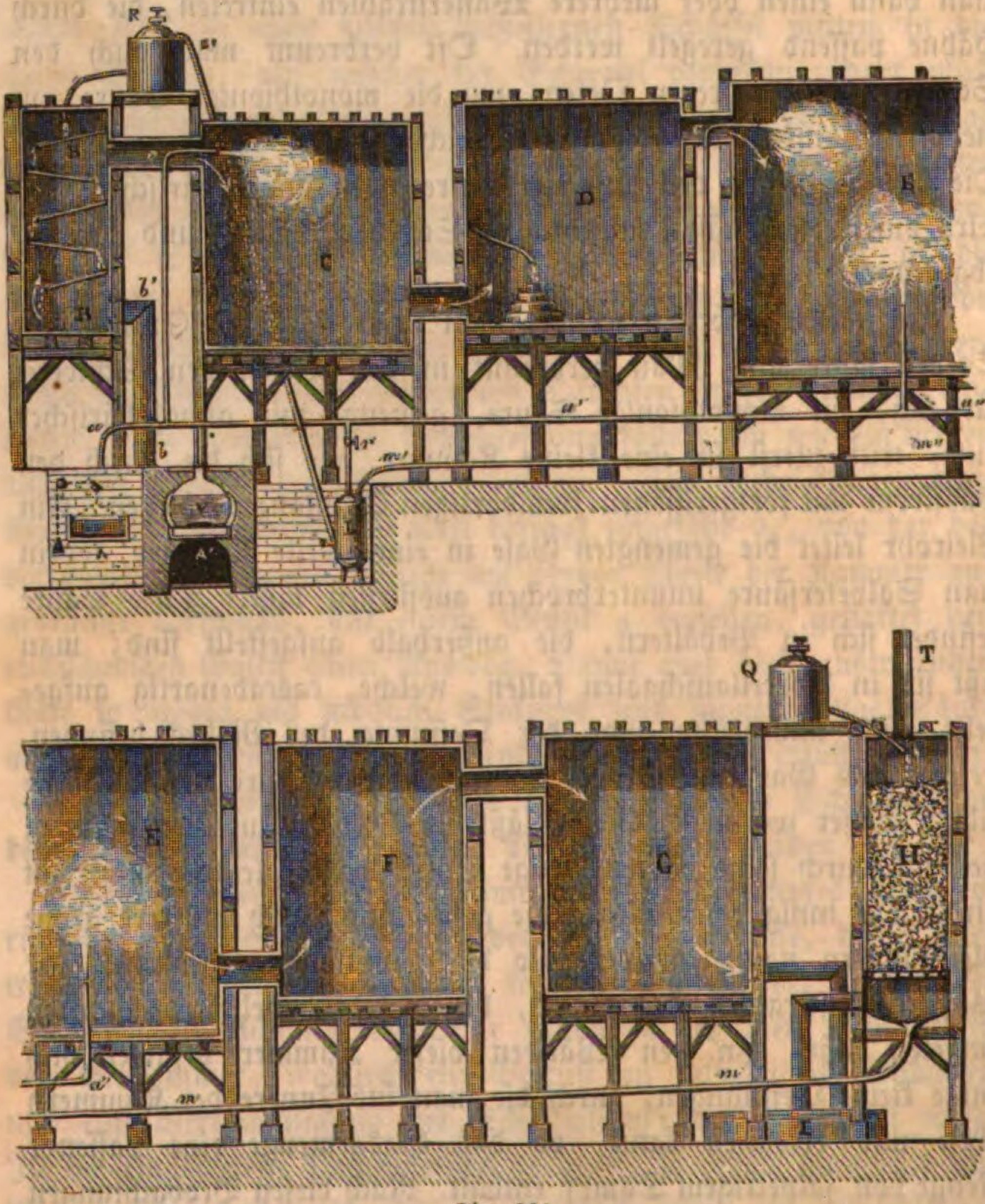


Fig. 204.

Die Fabrikation der Schwefelſäure nach der engliſchen Methode hat ſeit einigen Jahren einen großen Aufſchwung genommen;

durch beſſere Einrichtung iſt man zu dem zweifachen Reſultate gelangt, die Ausbeute beträchtlich zu vermehren und die verbrauchte Menge von Salpeter bedeutend zu verringern. Die Fig. 204 zeigt die jetzt gebräuchliche verbeſſerte Einrichtung im Durchſchnitte. (Obgleich gewöhnlich nicht alle ihre einzelnen Theile in einer Reihe nach einander folgen, ſo haben wir es doch in unſerer Figur, der leichteren Verſtändlichkeit wegen, ſo dargeſtellt.)

A, A′ ſind zwei Oefen, in denen der Schwefel verbrennt; dieſe Oefen ſind mit einander verbunden; der eine von ihnen iſt in der Figur durchſchnitten angenommen, um ſeine innere Einrichtung zu zeigen. Der Schwefel brennt auf einer großen Platte von Eiſenblech. Die hiebei erzeugte Wärme wird benutzt, um den, für die Unterhaltung des Proceſſes in den Bleikammern, nöthigen Waſſerdampf zu liefern. Zu dieſem Zwecke iſt in jedem Ofen, unmittelbar über der Sohle, auf welcher der Schwefel verbrennt, ein Keſſel V angebracht, aus dem ein Rohr aa′a″ den Dampf in die verſchiedenen Kammern leitet.

Die beiden Oefen ſtehen mit demſelben Kamin bb′ in Verbindung, welches eine Höhe von mindeſtens 6—7 Meter haben muß, damit die Gaſe eine Steigkraft oder einen Zug erhalten, der ſtark genug iſt, um ſie durch die verſchiedenen Theile des Apparates hindurch zu führen. Das Kamin bb′ führt das Gasgemenge von monothioniger Säure und atmoſphäriſcher Luft in einen bleiernen Kaſten BB′, in dem kleine geneigte Bleiplatten angebracht ſind. Auf die oberſte Platte läßt man ununterbrochen und zweckmäßig regulirt eine concentrirte Schwefelſäure fließen, welche mit ſalpetrigen Produkten ſtark beladen iſt, und deren Abſtammung wir ſpäter zeigen werden. Dieſe Säure iſt im Behälter R enthalten. Die Schwefelſäure fließt ſehr dünn ausgebreitet in Cascaden über die Platten herab und ſammelt ſich auf dem Boden des Kaſtens BB′. Ein Theil der ſalpetrigen Produkte wirkt auf die monothionige Säure und verwandelt ſie in Schwefelſäure, der übrige Theil derſelben entweicht gasförmig mit dem Gasgemenge von monothioniger Säure und atmoſphäriſcher Luft.

Ein gußeiſernes Rohr c leitet die Gaſe aus den Kaſten BB′ in eine kleine Bleikammer C von etwa 100 Cubikmeter Inhalt, welche

Denitrificator genannt wird. Durch die Oeffnung des Rohrs c ſelbſt läßt man in die Kammer C einen Strahl von geſpanntem Waſſerdampf eintreten, der das nöthige Waſſer liefert, damit die ſalpetrigen Gaſe, Sauerſtoff und monothionige Säure gehörig auf einander wirken können. Die erzeugte Schwefelſäure fällt auf den Boden der Kammer C.

Die Gaſe gelangen durch das Rohr d in eine zweite Kammer D, die faſt dieſelben Dimenſionen hat, wie die erſte. Vor der Oeffnung des Rohrs d befindet ſich ein Stück Steingut, welches die Form eines ſogenannten Waſſerſchloſſes hat. Auf ſeinen Gipfel fällt in einem feinen Faden ununterbrochen und paſſend regulirt Salpeterſäure, die dann in Cascaden über die kleinen Terraſſen des Steingutſtücks herabrinnt. Dieſe Säure iſt in Behältern außerhalb der Kammer enthalten, die in obiger Figur nicht angegeben ſind. Die Salpeterſäure wird hier zerſetzt; es bildet ſich Schwefelſäure, und die gebildeten ſalpetrigen Gaſe miſchen ſich mit der atmoſphäriſchen Luft und mit dem monothionigſaurem Gas. Die erhaltene Schwefelſäure iſt mit ſalpetrigen Verbindungen ſtark beladen; ſie fällt auf den Boden der Kammer D, und fließt von dort durch ein kleines Rohr in die Kammer C, wo ſie mit den an monothioniger Säure reichen Gaſen in Berührung kommt, die ihr nun ihre ſalpetrigen Produkte entziehen. Der Boden der Kammer D liegt deshalb etwas höher als der von C.

Das Rohr e leitet darauf die Gaſe in die weite Kammer E, wo die ſalpetrigen Dämpfe, Sauerſtoff und monothionige Säure erſt hauptſächlich auf einander wirken, weil ſie hier länger mit einander in Berührung bleiben. Auf mehreren Punkten treten hier Waſſerdampfſtrahlen ein. Die erzeugte Schwefelſäure ſammelt ſich am Boden der Kammer. Hieher leitet man auch die denitrificirte Schwefelſäure der Kammer C, deren Boden aus dieſem Grunde ein wenig höher liegt als der von E. Oft reiht man mehrere kleinere Kammern an einander ſtatt einer einzigen ſehr geräumigen Kammer E.

Aus der Kammer E läßt man die Gaſe aber noch nicht in die Atmoſphäre entweichen. Die Temperatur iſt dort noch ſehr hoch und eine beträchtliche Menge von Schwefelſäure iſt darin

noch dampfförmig enthalten. Ferner enthält die dortige Luft noch ſalpetrige Produkte, die man ihr noch entziehen und ſo an Koſten für verbrauchte Salpeterſäure erſparen kann.

Man läßt deshalb die Gaſe aus der Kammer E durch zwei bleierne Kaſten F und G hindurchgehen; dieſe dienen zur Abkühlung; die in ihnen angebrachten Platten unterbrechen den Gasſtrom und erleichtern den Abſatz der aus den Dämpfen verdichteten Schwefelſäure. Von dort treten die Gaſe in einen dritten Kühlraum I, der von außen durch kaltes Waſſers abgekühlt wird; endlich gelangen ſie in den letzten Bleikaſten H, wo die ſalpetrigen Dampfe abſorbirt werden, und von dort entweichen ſie durch das Rohr T in die Atmoſphäre.

Der Kaſten H iſt mit groben Stücken von Coaks gefüllt, die von einem Siebe ss′ getragen werden; man läßt auf ſie einen ununterbrochenen Strom concentrirter Schwefelſäure aus den Behälter Q fallen. Dieſe Säure abſorbirt die ſalpetrigen Dämpfe und gelangt durch das geneigte Bleirohr mm′m″ in den Behälter L. Dieſe mit ſalpetrigen Produkten beladene concentrirte Schwefelſäure läßt man in den oberen Behälter R aufſteigen, um ſie von da in den Kaſten B fallen zu laſſen, wo ſie denitrificirt wird. Eine ſehr einfache und in Fabriken häufig angewandte Vorrichtung geſtattet, dieſe Säure aus dem Gefäße L leicht in den Behälter R zu heben. Zu dieſem Zwecke communicirt der obere Theil des Behälters R mit dem unteren Theile des Gefäßes L durch das Rohr zz′; der obere Theil des Behälters L trägt ein Rohr mit dem Hahne r, welches mit dem allgemeinen Dampfrohr aa′a″ in Verbindung ſteht. Will man die Flüſſigkeit aus dem Behälter L in den Behälter R ſteigen laſſen, ſo braucht man nur den Hahn r zu öffnen; der Druck des Dampfes im Keſſel, welcher ſtets mehrere Atmoſphären beträgt, wirkt dann auf die Oberfläche der Flüſſigkeit in L und läßt ſie bis zur Höhe von R ſteigen. Man ſchließt den Hahn r, ſobald der Behälter R gefüllt iſt.

Mittelſt der eben beſchriebenen Einrichtung iſt man dahin gelangt, die Menge der Salpeterſäure, welche zur Verwandlung von 100 Kilogramm Schwefel in Schwefelſäure erfordert wird, auf die Hälfte zu reduciren. Bei der alten Einrichtung verbrauchte

man ungefähr 8 Kilogramm Salpeterſäure; bei der neuen dagegen nur 4—5 Kilogramm.

§ 140. Die Auflöſung von Schwefelſäure beſitzt, ſo wie ſie aus den Kammern kommt eine Dichtigkeit von 1,35 bis 1,50. Man concentrirt ſie in bleiernen Keſſeln, bis ſie eine Dichtigkeit von 1,75 erlangt hat. Ihr Siedepunkt liegt dann zwiſchen 200 und 210°. Man darf ſie nun in bleiernen Keſſeln nicht weiter concentriren, weil das Metall ſonſt angegriffen würde. Man beendigt deshalb die Arbeit in einer großen Retorte von Platin, in welcher die Säure concentrirt wird, bis ſie Einfach-Schwefelſäurehydrat iſt und alſo eine Dichtigkeit von 1,85 und ihren Siedepunkt bei 325° hat.

Dithionſäure. S^2O^5

(Unterſchwefelſäure.)

§ 141. Läßt man eine Auflöſung von monothioniger Säure mit Manganſuperoxyd in Berührung, ſo bemerkt man, daß der charakteriſtiſche Geruch der monothionigen Säure in ſehr kurzer Zeit verſchwindet; in der Flüſſigkeit findet ſich dann dithionſaures Manganoxydul. 2 Aequivalente monothioniger Säure verbinden ſich mit 1 Aequivalent Säuerſtoff vom Manganſuperoxyd, welches dadurch in Manganoxydul verwandelt wird. Man hat

$$MnO^2 + 2SO^2 = (MnO + S^2O^5).$$

Läßt man aber einen Strom von monothioniger Säure durch heißes Waſſer ſtrömen, worin man ſehr fein zertheiltes Manganſuperoxyd aufgeſchwemmt hat, ſo wird das Gas ebenfalls abſorbirt; aber die Zerſetzung findet dann zwiſchen 1 Aequivalent Manganſuperoxyd und 1 Aequivalent monothioniger Säure ſtatt; es bildet ſich monothionſaures Manganoxydul;

$$MnO^2 + SO^2 = (MnO + SO^3).$$

Hier iſt alſo die Reaction je nach der Temperatur verſchieden.

Um die Dithionſäure darzuſtellen, ſchwemmt man in Waſſer höchſt fein zerriebenes Manganſuperoxyd auf, und leitet in dieſes einen Strom von monothionigſaurem Gas. Beide oben angegebenen Reaktionen treten gleichzeitig auf, d. h. es bildet ſich ſowohl dithionſaures, als auch monothionſaures Manganoxydul. Man filtrirt die Flüſſigkeit und zerſetzt ſie durch eine Auflöſung von kauſtiſchem Baryt, welcher das Manganoxydul fällt und monothionſauren und dithionſauren Baryt bildet. Der monothionſaure Baryt iſt in Waſſer völlig unlößlich und fällt mit dem Manganoxydul nieder, ſo daß man nur dithionſauren Baryt in der Auflöſung behält, aus der man ihn durch Abdampfen der Löſung kryſtalliſiren läßt.

Den dithionſauren Baryt löſt man nun wieder in Waſſer auf und ſetzt nun vorſichtig verdünnte Monothionſäure hinzu, bis der zuletzt zugefügte Tropfen dieſer Säure in der Flüſſigkeit keine Trübung mehr bewirkt. Die filtrirte Flüſſigkeit verdampft man dann unter dem Recipienten der Luftpumpe, wo man ſie ſehr weit concentriren kann. Das Abdampfen darf nicht in der Wärme geſchehen; denn, ſo bald die Flüſſigkeit etwas concentrirt iſt, zerſetzt ſich die Dithionſäure durch Einfluß der Wärme in monothionige Säure und in Monothionſäure.

Durch wechſelſeitige Zerſetzung kann man leicht die verſchiedenen dithionſauren Salze mittelſt des dithionſauren Baryts darſtellen. Man braucht nur in die Auflöſung des letzteren vorſichtig eine Auflöſung des monothionſauren Salzes von der Baſis, die man mit der Dithionſäure verbinden will, zu tröpfeln, bis ein neu hinzugeſetzter Tropfen keinen Niederſchlag mehr erzeugt. Der Baryt wird ſo als monothionſaures Salz abgeſchieden und in der Auflöſung findet ſich das verlangte dithionſaure Salz, was man daraus kryſtalliſiren kann.

§ 142. Die Zuſammenſetzung der Dithionſäure läßt ſich leicht durch die Analyſe des dithionſauren Baryts ermitteln:

Man glüht ein bekanntes Gewicht (5 Gramm) des waſſerfreien dithionſauren Baryts. Dies Salz wird dadurch zerſetzt; es entweicht monothionige Säure, und neutraler monothionſaurer Baryt bleibt zurück, der dann genau gewogen wird. Da wir ſeine

Zuſammenſetzung kennen, ſo leiten wir daraus ab, daß 100 Thl. dithionſaurer Baryt enthalten:

Baryt	51,56
Dithionſäure ...	48,44
	100,00.

Wenn wir dieſe Zuſammenſetzung auf 958,0 Gewichtstheile Baryt beziehen, welche ein Aequivalent dieſer Baſis repräſentiren, ſo haben wir:

Baryt	958,0
Dithionſäure ...	900,0
	1858,0.

Wenn der dithionſaure Baryt ein neutrales Salz, und die Dithionſäure eine einbaſiſche Säure iſt, ſo ſtellt das Gewicht 900 das Aequivalent der Dithionſäure dar, und es muß der Summe der Aequivalente ſeiner einfachen Beſtandtheile gleich ſein. Nun iſt die Zahl 900,0 die Summe von 2 Aequivalenten Schwefel und 5 Aequivalente Sauerſtoff; die Zuſammenſetzung der Dithionſäure iſt alſo:

2	Aeq. Schwefel	400,0	44,44
5	" Sauerſtoff	500,0	55,56
1	" Dithionſäure ...	900,0	100,00.

Die Zuſammenſetzung kann durch die direkte Analyſe beſtätigt werden. Nimmt man nämlich 5 Gramm trocknen dithionſauren Baryt und behandelt ihn mit concentrirter kochender Salpeterſäure, ſo wird die Dithionſäure in Monothionſäure verwandelt, von der dann aber nur die Hälfte vom vorhandenen Baryt geſättigt wird. Setzt man dann zu der Auflöſung Chlorbaryum hinzu, ſo wird alle Monothionſäure als monothionſaurer Baryt gefällt. Man wird finden, daß das Gewicht des letzteren im Ganzen doppelt ſo groß ſein wird, als das, was man durch Glühen des dithionſauren Baryts gefunden hat.

Daraus ſchließen wir, daß 100 Theile dithionſaurer Baryt enthalten:

Schwefel	21,53
Sauerſtoff	26,91
Dithionſäure . . .	48,44.

Dithionige Säure. S^2O^2

(Unterſchweflige Säure.)

§ 143. Man hat dieſe Säure bisher nicht iſolirt; nur ihre Verbindungen mit Baſen ſind bekannt.

Man erhält dithionigſaure Salze unter verſchiedenen Umſtänden:

Läßt man eine Auflöſung von monothionigſaurem Natron oder von einem anderen monothionigſaurem Salze mit Schwefel im Ueberſchuß ſieden, ſo ſieht man, daß eine große Menge deſſelben gelöſt wird; das monothionigſaure Natron ($NaO + SO^2$) geht dabei in dithionigſaures Natron ($NaO + S^2O^2$) über. Dies Salz kryſtalliſirt ſehr leicht.

Gießt man Chlorwaſſerſtoffſäure in eine ſehr kalte Auflöſung von dithionigſaurem Natron, ſo bleibt die Löſung in den erſten Augenblicken klar; aber ſehr bald beginnt ein Niederſchlag von Schwefel und es entweicht monothionige Säure.

Man erhält auch dithionigſaure Salze unter anderen Verhältniſſen.

Ein Stück Zink verſchwindet in einer Auflöſung von monothioniger Säure, ohne daß ſich Waſſerſtoffgas entwickelte. Die Oxydation findet ſtatt auf Koſten eines Theils vom Sauerſtoff der monothionigen Säure, welche dann in dithionige Säure verwandelt wird, die Flüſſigkeit enthält dann ein Gemenge von monothionigſaurem und von dithionigſaurem Zinkoxyde. Man hat

$$2Zn + 3SO^2 = (ZnO + S^2O^2) + (ZnO + SO^2).$$

Die Auflöſungen der alkaliſchen Schwefelmetalle abſorbiren in Berührung mit atmoſphäriſcher Luft raſch Sauerſtoff und verwandeln ſich in dithionigſaure Salze.

Läßt man Auflöſungen von Kali, Natron oder Baryt mit einem Ueberſchuß von Schwefel ſieden, ſo erhält man, gemengt mit den mit Schwefel geſättigten Schwefelmetallen, dithionigſaure Salze. So iſt z. B. mit Kali der Vorgang folgender:

$$3KO + 12S = 2KS^5 + (KO + S^2O^2).$$

§ 144. Die Zuſammenſetzung der dithionigen Säure ergiebt ſich aus der Analyſe des dithionigſauren Baryts.

10 Gramm trockner dithionigſaurer Baryt werden mit kochender concentrirter Salpeterſäure behandelt, welche das Salz in monothionſauren Baryt verwandelt, den man wägt.

So ergiebt ſich, daß 100 Theile dithionigſaurer Baryt enthalten:

Baryt	61,48
Dithionige Säure ...	38,52
	100,00,

oder nach Aequivalenten:

1 Aeq.	Baryt	958,0
1 „	Dithionige Säure	600,0
1 „	Dithionigſaurer Baryt .	1558,0.

Die Zuſammenſetzung der dithionigen Säure iſt alſo:

2 Aeq.	Schwefel	400,0	66,66
2 „	Sauerſtoff	200,0	33,34
1 „	Dithionige Säure	600,0	100,00.

Dieſe Zuſammenſetzung läßt ſich controlliren durch eine ähnliche Analyſe, wie die früher (§ 142) beſchriebene.

Trithionſäure. S^3O^5.

§ 145. Die Trithionſäure wird unter folgenden Umſtänden gebildet: Man überſättigt Barytwaſſer mit monothioniger Säure, wodurch man zweifach monothionigſauren Baryt erhält. Man digerirt dies Salz ein paar Tage lang bei etwa 50° mit Schwefelblumen. Die anfangs gelb gefärbte Flüſſigkeit entfärbt ſich darauf; und beim Erkalten ſetzt ſich ein in langen weißen Nadeln kryſtalliſirtes Salz ab; dies iſt trithionſaurer Baryt. Setzt man der Auflöſung dieſes Salzes vorſichtig Schwefelſäure zu, ſo kann man die Trithionſäure iſoliren. Ihre Löſung läßt ſich unter der Luftpumpe concentriren; in der Wärme zerſetzt ſie ſich raſch in monothionige Säure und Schwefel.

Die Analyſe der Trithionſäure führt man auf ganz analoge Weiſe aus, wie die der vorigen Verbindungen; man findet ſo, daß ihr Aequivalent = 1100,0 iſt und daß ſie enthält:

3	Aeq. Schwefel	600,0	54,54
5	= Sauerſtoff	500,0	45,46
1	= Trithionſäure ...	1100,0	100,00.

Tetrathionſäure. S^4O^5.

§ 146. Man erhält die Tetrathionſäure durch Auflöſung von Jod in einer Auflöſung von dithionigſaurem Baryt; der dann ſtatt findende Proceß iſt folgender:

$$2(BaO + S^2O^2) + I = IBa + (BaO + S^4O^5).$$

Dieſe Auflöſung enthält alſo Jodbaryum und tetrathionſauren Baryt. Dieſes Salz iſt ſchwerer in Waſſer löslich als das Jodbaryum, und läßt ſich durch Kryſtalliſation von letzterem trennen. Um die Säure zu iſoliren, zerſetzt man ihr Barytſalz mit der er-

forderlichen Menge Schwefelſäure. Die ſo erhaltene Auflöſung der Tetrathionſäure läßt ſich unter der Luftpumpe concentriren; durch Kochen wird ſie zerſetzt.

Die Zuſammenſetzung der Tetrathionſäure beſtimmt man durch die Analyſe des Barytſalzes. Dieſe ergiebt, daß ihr Aequivalent 1300 iſt und daß ihre Zuſammenſetzung folgende iſt:

4	Aeq.	Schwefel	800,0	61,54
5	"	Sauerſtoff	500,0	38,46
1	"	Tetrathionſäure	1300,0	100,00.

Pentathionſäure. S^5O^5.

§ 147. Die Pentathionſäure bildet ſich, wenn man Schwefelchlorid in einer Auflöſung von monothioniger Säure oder ſelbſt in reinem Waſſer der Zerſetzung überläßt. Der Vorgang bei ihrer Bildung iſt indeſſen noch nicht ganz erforſcht. Der pentathionſaure Baryt iſt kryſtalliſirbar; aus ſeiner Analyſe hat man die Zuſammenſetzung der Säure abgeleitet.

Die Pentathionſäure enthält:

5	Aeq.	Schwefel	1000,0	66,67
5	"	Sauerſtoff	500,0	33,33
1	"	Pentathionſäure ...	1500,0	100,00.

Es iſt hier zu bemerken, daß die relative Zuſammenſetzung der Pentathionſäure dieſelbe iſt, wie die der dithionigen Säure. Dieſe Säuren ſind *iſomeriſche Verbindungen*. Aber ihre Salze haben ſehr verſchiedene Zuſammenſetzung, denn die Mengen von Baſis, welche dieſe Säuren ſättigen, verhalten ſich wie 5 : 2.

Rückblick auf die Verbindungen des Schwefels mit Sauerſtoff. Beſtimmung des Aequivalentes vom Schwefel.

§ 148. Die ſieben Verbindungen des Schwefels mit Sauerſtoff, mit denen wir uns eben beſchäftigt haben, zeigen folgende Zuſammenſetzungen:

Dithionige Säure...	Schwefel...	66,66
	Sauerſtoff..	33,34
		100,00
Pentathionſäure....	Schwefel...	66,66
	Sauerſtoff..	33,34
		100,00
Tetrathionſäure....	Schwefel...	61,54
	Sauerſtoff..	38,46
		100,00
Trithionſäure......	Schwefel...	54,54
	Sauerſtoff..	45,46
		100,00
Monothionige Säure.	Schwefel...	50,00
	Sauerſtoff..	50,00
		100,00
Dithionſäure......	Schwefel...	44,44
	Sauerſtoff..	55,56
		100,00
Monothionſäure....	Schwefel...	40,00
	Sauerſtoff..	60,00
		100,00

Beziehen wir nun die Zuſammenſetzung dieſer verſchiedenen Körper auf eine und dieſelbe Menge, 100 Schwefel, ſo finden wir:

Dithionige Säure...	Schwefel ...	100,00
	Sauerſtoff ..	50,00
		150,00
Pentathionſäure....	Schwefel ...	100,00
	Sauerſtoff ..	50,00
		150,00
Tetrathionſäure	Schwefel ...	100,00
	Sauerſtoff ..	62,50
		162,50
Trithionſäure	Schwefel ...	100,00
	Sauerſtoff ..	83,33
		183,33
Monothionige Säure.	Schwefel ...	100,00
	Sauerſtoff ..	100,00
		200,00
Dithionſäure	Schwefel ...	100,00
	Sauerſtoff ..	125,00
		225,00
Monothionſäure	Schwefel ...	100,00
	Sauerſtoff ..	150,00
		250,00

Vergleichen wir die Sauerſtoffmengen, die ſich mit derſelben Gewichtsmenge Schwefel verbunden haben, ſo finden wir, daß ſie ſich unter einander verhalten wie die Zahlen:

$$1 : 1 : \tfrac{5}{4} : \tfrac{5}{3} : 2 : \tfrac{5}{2} : 3.$$

Nehmen wir nun an, die dithionige Säure ſei die an Sauerſtoff ärmſte Verbindung und enthalte 1 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. Sauerſtoff = 100. Natürlich müſſen wir dann das Aequivalent des Schwefels aus folgender Proportion finden:

$$50{,}00 : 100{,}00 = 100 : x, \text{ und hieraus } x = 200;$$

wonach wir dann die Formeln erhalten:

Dithionige Säure . . .	SO
Pentathionſäure	SO
Tetrathionſäure	$SO^{5/4}$
Trithionſäure	$SO^{5/3}$
Monothionige Säure.	SO^{2}
Dithionſäure	$SO^{5/2}$
Monothionſäure	SO^{3}

Wenn dieſe letzteren Formeln wirklich den Aequivalenten dieſer verſchiedenen Säuren entſprechen, ſo müſſen die Zahlenwerthe dieſer Aequivalente, d. h. die Gewichtsmengen dieſer Säuren, die ſich mit einem Aequivalent Baſis zu einem **neutralen waſſerfreien Salze** verbinden, folgende ſein:

Dithionige Säure	300,0
Pentathionſäure.	300,0
Tetrathionſäure.	325,0
Trithionſäure	366,7
Monothionige Säure . .	400,0
Dithionſäure.	450,0
Monothionſäure	500,0

Nun haben wir durch den direkten Verſuch für die Gewichtsmengen dieſer verſchiedenen Säuren, welche ſich mit 1 Aequival. Baſis, z. B. mit 958,0 Gewichtstheilen Baryt, verbinden, um neutrale waſſerfreie Salze zu bilden, die Zahlen gefunden:

Dithionige Säure	600,0
Pentathionſäure	1500,0

Tetrathionſäure	1300,0
Trithionſäure	1100,0
Monothionige Säure . .	400,0
Dithionſäure	900,0
Monothionſäure	500,0

So zeigt uns alſo der direkte Verſuch, daß die Aequivalente der monothionigen Säure und der Monothionſäure wirklich diejenigen ſind, die wir hypothetiſch angenommen hatten. Die Aequivalente der Dithionſäure und der dithionigen Säure ſind zweimal größer, das Aequivalent der Trithionſäure iſt dreimal größer, das der Tetrathionſäure iſt viermal größer und endlich das der Pentathionſäure iſt fünfmal größer, als die oben angenommenen.

Demnach ſind die Formeln dieſer verſchiedenen Verbindungen folgende:

Dithionige Säure . .	S^2O^2
Pentathionſäure	S^5O^5
Tetrathionſäure	S^4O^5
Trithionſäure	S^3O^5
Monothionige Säure.	SO^2
Dithionſäure	S^2O^5
Monothionſäure	SO^3

Die Zahl 200,0, die wir als Aequivalent des Schwefels annehmen werden, hat alſo die Eigenſchaft die Zuſammenſetzung der zahlreichen Verbindungen von Schwefel und Sauerſtoff durch ganze, möglichſt einfache Formeln auszudrücken. Ferner ſind die Zahlenwerthe der Aequivalente dieſer Verbindungen, die wir nach den Formeln berechnet haben, in Uebereinſtimmung mit denjenigen, welche man erhält, indem man durch den Verſuch die Gewichtsmengen dieſer Körper beſtimmt, die man nöthig hat, um mit einem Aequivalent Baſis ein neutrales waſſerfreies Salz zu erhalten.

Wir werden ſpäter ſehen, daß dieſes Gewicht von 200 Schwefel, als Aequivalent gewählt, für alle anderen Verbindungen des Schwefels ſehr einfache Formeln liefern wird, und daß, wenn

dieſe Verbindungen Säuren ſind, ihre Formeln auch der zweiten eben genannten Bedingung entſprechen werden.

Nach der Atomentheorie nimmt man an, daß 1 Atom monothionige Säure aus 1 Atom Schwefel und aus 2 At. Sauerſtoff beſteht; daß 1 Atom Schwefelſäure gebildet wird aus 1 At. Schwefel und 3 Atomen Sauerſtoff.

Die atomiſtiſchen Formeln der Verbindungen von Schwefel und Sauerſtoff ſind alſo dieſelben, wie die Formeln nach Aequivalenten, und das Atomgewicht des Schwefels wird ebenfalls 200.

Verbindungen des Schwefels mit Waſſerſtoff.

Waſſerſtoffſulfid. HS.

(Schwefelwaſſerſtoff).

§ 149. Schwefel und Waſſerſtoff laſſen ſich nicht direct mit einander verbinden, weder in der Kälte, noch in der Wärme; die gemengten Gaſe beider gehen durch ein rothglühendes Porcellanrohr unverändert hindurch. Man erhält dagegen eine gasförmige Verbindung beider Körper bei der Zerſetzung gewiſſer Schwefelmetalle durch verdünnte Schwefelſäure. Das in Laboratorien hiezu gewöhnlich angewandte Schwefelmetall iſt das Einfach-Schwefeleiſen. Der Vorgang iſt dabei folgender:

$$FeS + SO^3 + HO = (FeO + SO^3) + HS.$$

Der hiezu angewandte Apparat iſt der nämliche, wie bei der Bereitung des Waſſerſtoffgaſes. Man bringt in eine zweihalſige Flaſche (Fig. 205) Stücke von Schwefeleiſen, gießt eine gewiſſe Menge Waſſer darauf und fügt dann nach und nach durch den Eingußtrichter Schwefelſäure hinzu.

Die verdünnte Schwefelſäure kann auch durch Chlorwaſſerſtoffſäure erſetzt werden; der Proceß iſt dann folgender:

Schwefeleiſen	Schwefel		Waſſerſtoffſulfid.
	Eiſen .	Eiſenchlorür.	
Chlorwaſſerſtoffſäure.	Chlor		
	Waſſerſtoff		

$$FeS + HCl = FeCl + HS.$$

Das hiebei angewandte Schwefeleiſen wird zu dieſem Zwecke

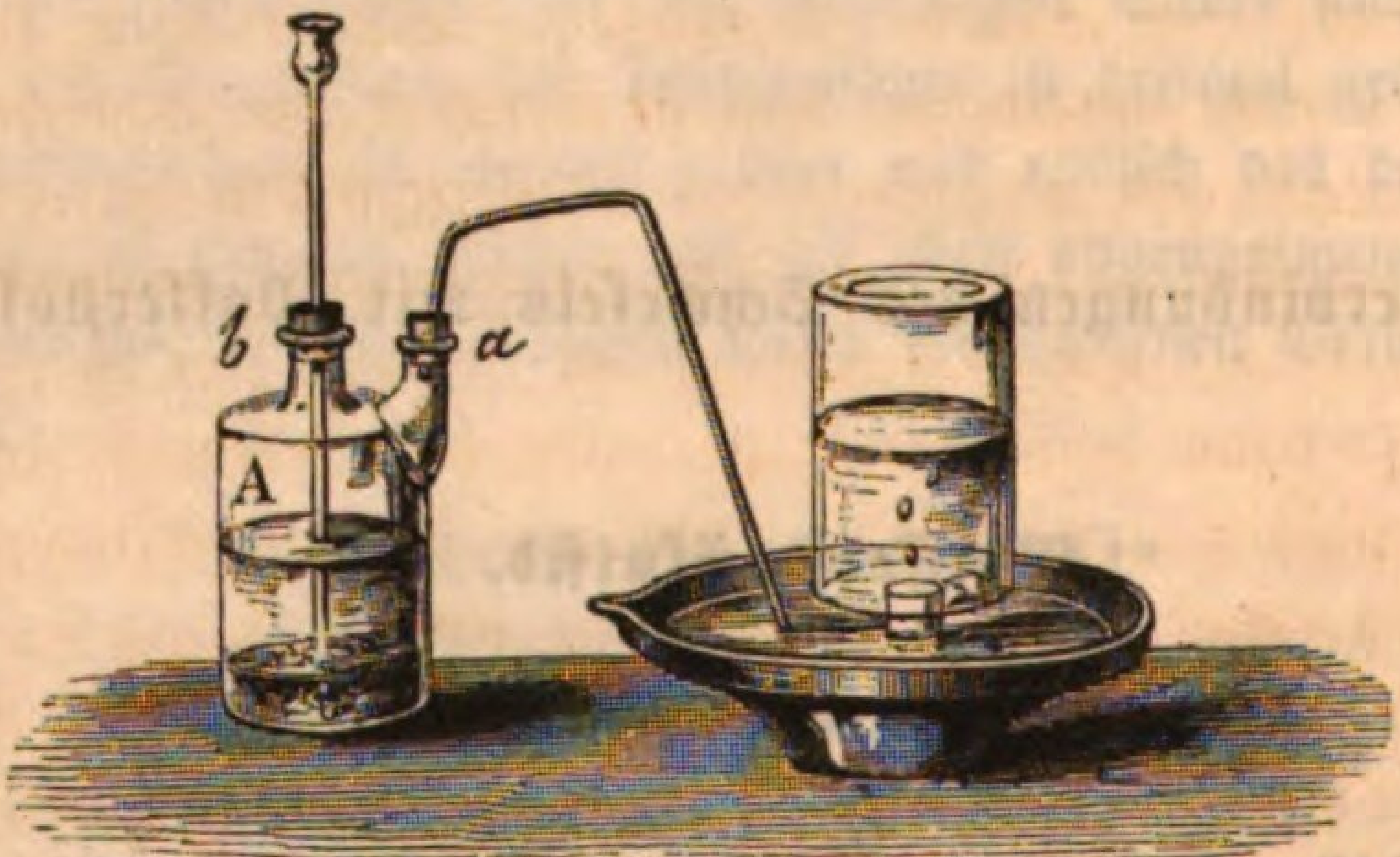


Fig. 205.

eigens bereitet; es enthält indeſſen häufig kleine Quantitäten metalliſches Eiſen, welches dann, in Berührung mit der ange-

Fig. 206.

wandten verdünnten Säure, Waſſerſtoffgas entwickelt, wodurch dann ein Gemenge von Waſſerſtoffſulfid und Waſſerſtoff erhalten wird. Bei ſehr vielen Verſuchen iſt dieſe Verunreinigung des Waſſerſtoffſulfids durch Waſſerſtoffgas ohne Nachtheil; wo aber dieſe Beimiſchung vermieden werden muß, bedient man ſich zweckmäßiger einer gewiſſen Verbindung des Antimons mit Schwefel, die man mit Chlorwaſſerſtoffſäure behandelt.

Man wendet dazu das natürliche Schwefelantimon an, welches ziemlich häufig auf manchen Erzgängen vorkommt. Es wird nur von concentrirten Säuren angegriffen. Schwefelſäure kann man hiezu aber nicht anwenden, weil ſie verdünnt das Schwefelantimon nicht angreift und concentrirt das Waſſerſtoffſulfid zerſetzt, ſo wie es ſich entwickelt. Um aus Schwefelantimon Waſſerſtoffſulfid zu erhalten, bringt man es fein gepulvert in einen Kolben (Fig. 206) und gießt dann nach und nach durch das Sförmige Eingußrohr Chlorwaſſerſtoffſäure darauf. Um die Gasentwickelung zu beſcheunigen, erwärmt man durch einige Kohlen.

§ 150. Das Waſſerſtoffſulfid bildet ein farbloſes Gas von höchſt unangenehmen Geruch nach faulen Eiern. Seine Dichtigkeit iſt 1,1912. Unter einem Drucke von 15 bis 16 Atmoſphären wird es bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüſſig, und bildet dann ein ſehr dünnflüſſiges Liquidum, deſſen Dichtigkeit 0,9 beträgt.

Um liquides Waſſerſtoffſulfid zu erhalten ſetzt man den Gasentwickelungsapparat mit einer Gaspumpe in Verbindung, welche das Gas ſowohl einſaugen, als auch zuſammenpreſſen kann. Die zum Einſaugen des Gaſes dienende Oeffnung der Pumpe wird mit dem Gasentwickelungsapparate verbunden, eine andere Oeffnung derſelben leitet das eingeſogene Gas in einen kleinen dickwandigen Kolben (Fig. 207), der ſich in einer Kältemiſchung befindet. Beim Aufziehen des Stempels der Pumpe erfüllt ſich ihr innerer Raum mit Gas; beim Herabdrücken wird das Gas in den Kolben gepreßt. Man regulirt die Zahl der Hebungen und Senkungen des Stempels nach der vom Apparate entwickelten Gasmenge. Das zuſammengepreßte Gas

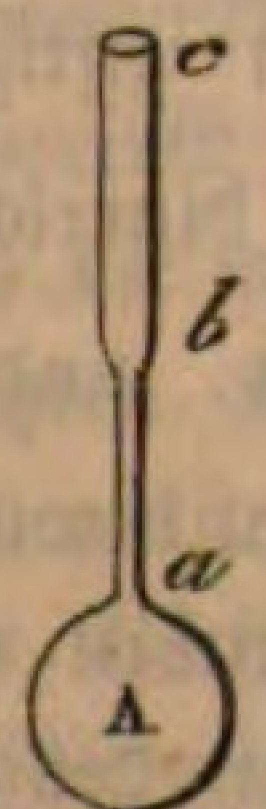


Fig. 207.

wird dann im Kölbchen liquid; wenn es bis zu ¾ gefüllt iſt, verſchließt man die Röhren luftdicht. Durch Zuſchmelzen des Rohrs vor der Lampe kann man dies nicht erlangen, weil der innere Druck viel größer iſt, als der äußere. Man wendet deshalb folgenden Kunſtgriff an: das auf den Kolben gelöthete Rohr beſteht aus einem engern Theile ab und einem weiteren bc; in dies letztere bringt man eine kleine Maſtixkugel, bevor man dies Rohr an die Pumpe befeſtigt. Dieſe Kugel hindert den Eintritt des Gaſes nicht; will man dann die Röhre luftdicht ſchließen, ſo braucht man nur die Kugel zu ſchmelzen und dann den Stempel noch einmal herabzuſtoßen, wodurch der geſchmolzene Maſtix in das engere Rohr ab gepreßt wird, wo er nun erhärtet und ſo einen luftdichten Verſchluß bewirkt.

Liquides Waſſerſtoffſulfid läßt ſich auch erhalten, wenn man die zweite Verbindung von Schwefel und Waſſerſtoff in einem verſchloſſenen Gefäße der freiwilligen Zerſetzung überläßt. Man bringt eine gewiſſe Quantität jener flüſſigen Verbindung, die wir bald unter dem Namen: *Waſſerſtoffbiſulfuret* kennen lernen werden, auf den Boden eines ſo gebogenen Rohrs, wie es Fig. 208 zeigt, und ſchließt dann das Rohr bei b vor der Lampe. Das Biſulfuret zerſetzt ſich von ſelbſt in Schwefel, der ſich in Kryſtallen abſetzt, und in gasförmiges Waſſerſtoffſulfid, was ſich im leeren Theile des Apparates anſammelt, wo es endlich durch ſeinen eigenen Druck zuſammengepreßt und liquid wird. Um das Waſſerſtoffſulfid vom abgeſetzten Schwefel zu trennen, braucht man nur den Schenkel cd (Fig. 209) in eine Kältemiſchung zu tauchen; das Waſſerſtoffſulfid deſtillirt dann über und ſammelt ſich in d.

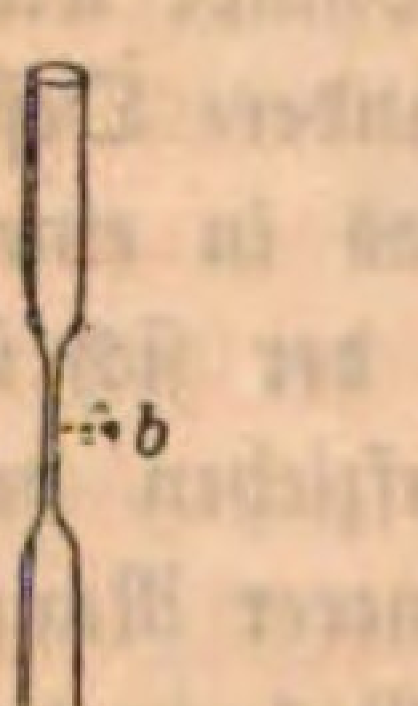


Fig. 208.

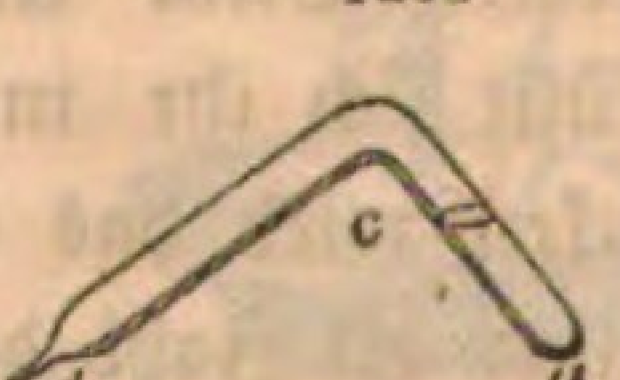


Fig. 209.

Das Waſſerſtoffſulfid gehört zu den giftigſten Gaſen; $\frac{1}{1200}$ dieſes Gaſes in der Luft iſt hinreichend um einen Vogel zu tödten, und $\frac{1}{100}$ um den Tod eines Hundes zu bewirken. Arbeiter, welche Abtrittsgruben ausleeren, ſind oft der Gefahr des Erſtickens durch dies Gas ausgeſetzt. Als Gegenmittel wendet man

dabei das Chlor an, wodurch das Waſſerſtoffſulfid zerſetzt wird. Die Anwendung des Chlors erfordert aber Vorſicht; man bedient ſich in ſolchem Falle am beſten eines in Eſſig getränkten Tuches, in welches man einige Stücke Chlorkalk wickelt, und ſo dem Kranken vor den Mund und die Naſe hält.

Durch die Wärme wird das Waſſerſtoffſulfid theilweiſe in Waſſerſtoff und Schwefel zerſetzt; um es aber vollſtändig zu zerſetzen, muß man es, ſehr oft wiederholt, durch ein ſtark erhitztes Porcellanrohr leiten.

Das Waſſerſtoffſulfid iſt brennbar; es brennt an der Luft mit blauer Flamme unter Bildung von Waſſer und monothioniger Säure. Zündet man dies Gas in einem Cylinder an, ſo verbrennt der Schwefel nur theilweiſe, zum Theil ſetzt er ſich an den Wänden des Cylinders ab;

Die Auflöſung des Waſſerſtoffſulfides in Waſſer wird durch Sauerſtoffgas langſam zerſetzt; unter Bildung von Waſſer ſetzt ſich der Schwefel in ſehr fein zertheiltem Zuſtande ab, wodurch dann die Flüſſigkeit milchig getrübt erſcheint. Aus dieſem Grunde muß man die Auflöſung des Waſſerſtoffſulfides in ſehr gut verſchloſſenen völlig gefüllten und umgekehrten Flaſchen aufbewahren.

Chlor, Brom und Jod zerſetzen das Waſſerſtoffſulfid unmittelbar, wobei ſich Schwefel abſcheidet und Chlor-, Brom- oder Jod-Waſſerſtoffſäure gebildet wird. Sind Chlor, Brom und Jod im Ueberſchuß vorhanden, ſo verbinden ſie ſich mit dem abgeſchiedenen Schwefel und bilden Schwefel-Chlorür, -Bromür oder -Jodür. Bei der Darſtellung einer Auflöſung von Jodwaſſerſtoffſäure, findet jenes Verhalten Anwendung.

Das Waſſerſtoffſulfid iſt eine wirkliche Säure. Es röthet Lakmustinktur, doch freilich nur nach Art der ſchwachen Säuren, es bewirkt nämlich nur eine weinrothe Färbung, während das Roth der mit ſtarken Säuren z. B. Schwefelſäure, Salpeterſäure, verſetzten Lakmustinktur dem Hellroth der Zwiebelhaut zu vergleichen iſt. Weil die ſauren Eigenſchaften alſo nur ſchwach in dieſer Verbindung entwickelt ſind, ſo nennt man das Gas des Waſſerſtoffſulfides am häufigſten Schwefelwaſſerſtoffgas.

Waſſer löſt ſein 2½ bis dreifaches Volumen Waſſerſtoffſulfidgas

auf. Man bereitet dieſe Auflöſung in einem Wulf'ſchen Apparate; das deſtillirte Waſſer, welches man in die Flaſchen füllt, muß friſch gekocht und alſo luftfrei ſein. Durch Erhitzen verliert die Auflöſung das gelöſte Gas vollſtändig. Alkohol löſt davon ſein 5—6 faches Volum.

Die Auflöſung des Waſſerſtoffſulfides, das Schwefelwaſſerſtoffwaſſer, findet in den Laboratorien ſehr häufige Anwendung. Sie dient um ſehr viele Metalle aus den Auflöſungen ihrer Salze als Schwefelmetalle zu fällen; da dieſe, meiſtens in Waſſer unlöslich, in vielen Fällen ſo charakteriſtiſch gefärbt ſind, daß man dadurch die Gegenwart vieler Metalle erkennen kann. So z. B. zeigt das Waſſerſtoffſulfid die Gegenwart einer Bleiverbindung in einer Auflöſung, wenn deren Menge auch noch ſo gering wäre, durch eine braune oder ſchwarze Färbung darin an. Umgekehrt bedient man ſich der Bleiſalze, um die Anweſenheit von Waſſerſtoffſulfid, wenn auch nur geringe Spuren davon zugegen ſind, nachzuweiſen. Zu dieſem Zwecke bedient man ſich in den Laboratorien oft kleiner Streifen von Papier, welches mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd getränkt iſt. Solche farbloſe Streifen werden unmittelbar geſchwärzt, wenn man ſie in Waſſer taucht, was Waſſerſtoffſulfid, wenn auch nur äußerſt wenig enthält; läßt man einen ſolchen Streifen feucht an der Luft oder in einem anderen Gasgemenge liegen, ſo wird er gebräunt oder geſchwärzt, wenn Waſſerſtoffſulfid in der Luft oder in dem angewandten Gasgemenge enthalten war.

Es kommen in der Natur viele Mineralwaſſer vor, die Waſſerſtoffſulfid enthalten; ſie finden unter dem Namen: Schwefelwaſſer (früher hepatiſche Waſſer) häufige mediciniſche Anwendung.

§ 151. Die Analyſe des Waſſerſtoffſulfides läßt ſich nicht, wie die anderen Verbindungen des Waſſerſtoffs mit Metalloiden, durch Zerſetzung deſſelben mit Kalium in einem gebogenen Rohr ausführen, wie dies z. B. bei der Chlorwaſſerſtoffſäure (§ 186) geſchehen kann. Allerdings zerſetzt das Kalium das Waſſerſtoffſulfid; das gebildete Schwefelkalium verbindet ſich nun aber mit unzerſetztem Waſſerſtoffſulfid und bildet Kaliumſulfhydrat, ſo daß

ein Theil des Gaſes der Zerſetzung entgeht. Man kann dieſe Analyſe aber auf ſolche Weiſe ſehr gut ausführen, wenn man, ſtatt des Kaliums, Zinn anwendet (Fig. 210). Sobald man das Zinn mit einer Weingeiſtlampe hinlänglich erwärmt hat, verbindet ſich dieſes mit dem Schwefel, und der Waſſerſtoff wird frei. Man ſieht dabei, daß das Volum des rückſtändigen Gaſes genau ſo groß bleibt wie vorher. Um ſich zu überzeugen, ob die Zerſetzung auch vollſtändig war, führt man ein Stückchen feuchtes Kali in das Rohr ein; war noch Waſſerſtoffſulfid unzerſetzt geblieben, ſo wird dies vom Kali abſorbirt und das Gasvolum muß ſich verringern.

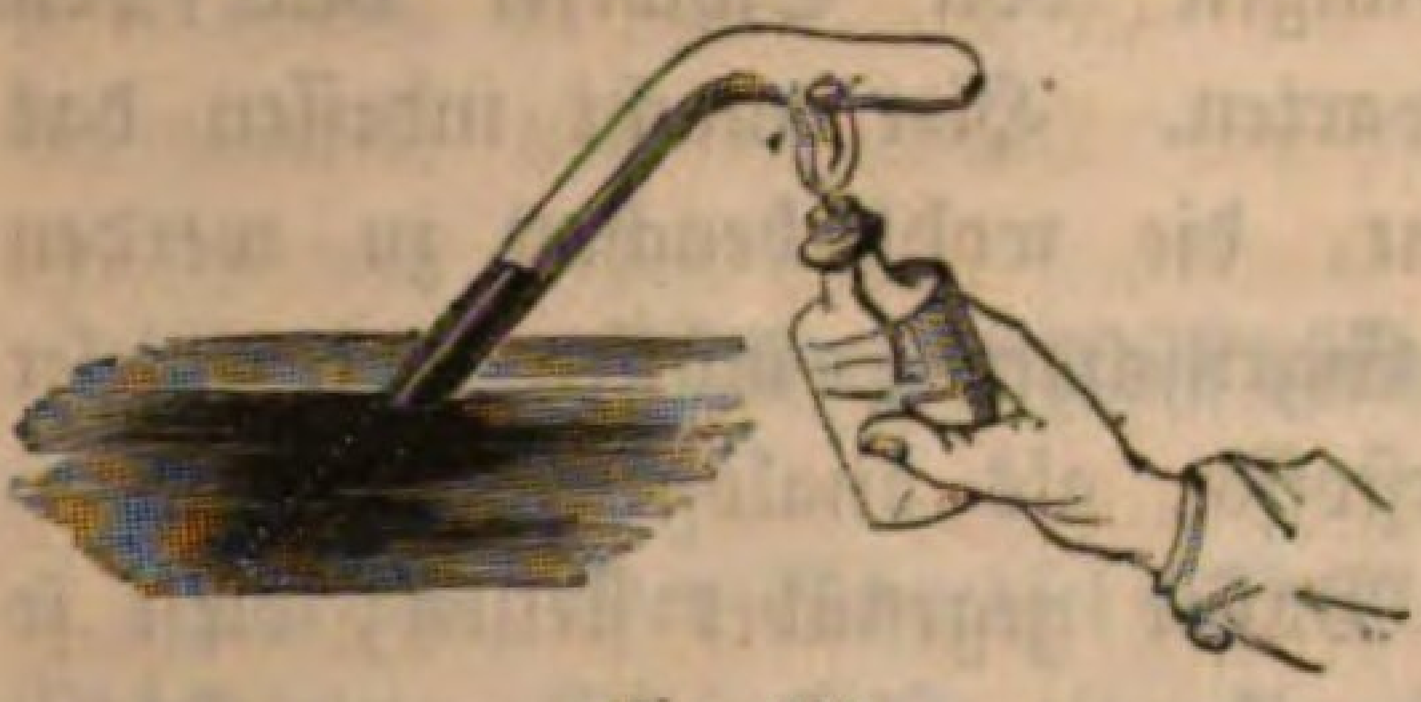


Fig. 210.

Aus einem ſolchen Verſuche ergiebt ſich, daß 1 Vol. Waſſerſtoffſulfidgas 1 Vol. Waſſerſtoffgas enthält. Zieht man nun

von der Dichtigkeit des Waſſerſtoffſulfides	1,1912
die Dichtigkeit des Waſſerſtoffs ab	0,0692
ſo bleibt	1,1220

dies iſt nahezu $\frac{1}{6}$ der Dichtigkeit des Schwefeldampfes $= \frac{6,6546}{6}$ $= 1,109$.

Man ſchließt daraus, daß 1 Vol. Waſſerſtoffſulfid aus 1 Vol. Waſſerſtoffgas und $\frac{1}{6}$ Vol. Schwefelgas beſteht; oder bezieht man dieſe Zuſammenſetzung auf 2 Vol. Waſſerſtoffgas, welche dem Aequivalente deſſelben entſprechen, ſo kann man ſagen: 2 Vol. Waſſerſtoffſulfid enthalten 2 Vol. Waſſerſtoffgas und $\frac{1}{3}$ Volum Schwefelgas. Nun entſpricht aber $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefelgas einem Aequiv. deſſelben, alſo können wir auch ſagen: 1 Aequiv. Schwefel und 1 Aequiv. Waſſerſtoff bilden 1 Aequiv. Waſſerſtoffſulfid, welches 2 Vol. deſſelben entſpricht. Durch das $\frac{1}{3}$ Vol., welches wir als Aequivalent des Schwefelgaſes feſtgeſetzt haben, können wir alſo die Zuſammenſetzung auch dieſer Schwefelverbindung auf die möglichſt einfache Weiſe ausdrücken.

§ 152. Wir werden in der Folge ſehen, welche große Analogie zwiſchen den Verbindungen des Schwefels und denen des

Sauerſtoffs exiſtirt. Dieſe Analogie muß man danach auch in der Zuſammenſetzung der Verbindungen von Schwefel und von Sauerſtoff mit Waſſerſtoff erwarten. Hier macht indeſſen das Waſſerſtoffſulfid eine Ausnahme, die wohl beachtet zu werden verdient. Nach allen ihren Eigenſchaften müſſen wir dieſer Schwefelverbindung des Waſſerſtoffs, als analoge Sauerſtoffverbindung des Waſſerſtoffs, das Waſſer gegenüber ſtellen; dieſe ſo natürliche Stellung hatte die Chemiker veranlaßt, bevor die Dichte des Schwefelgaſes bekannt war, dem Waſſerſtoffſulfid eine der des Waſſers analoge Zuſammenſetzung beizumeſſen. Seitdem hat aber die Erfahrung bewieſen, daß dieſe angenommene Analogie nicht exiſtirt, indem nämlich das Waſſerſtoffſulfid auf 2 Volume Waſſerſtoffgas nicht 1 Vol. Schwefelgas, ſondern nur $\frac{1}{3}$ Volum deſſelben enthält.

Man hat dieſe Anomalie dadurch zu erklären verſucht, daß man ſagt: das Molekül des Schwefeldampfs iſt eine durch die Verbindung von drei chemiſchen Molekülen gebildete Gruppe.

Wir haben vorher geſehen, daß in 1,1912 Gewichtstheilen Waſſerſtoffſulfid 0,0692 Waſſerſtoff und 1,1220 Schwefel enthalten ſind; folglich enthalten 100 Gewichtstheile Waſſerſtoffſulfid.

Waſſerſtoff	5,81
Schwefel	94,19
	100,00.

Bezieht man dieſe Zuſammenſetzung auf 12,50 Gewichtstheile Waſſerſtoff, alſo auf 1 Aeq. deſſelben, ſo findet man:

Waſſerſtoff	12,50
Schwefel	200,00
Waſſerſtoffſulfid ..	212,50.

Die Formel deſſelben iſt alſo nach Aequivalenten **HS**; nach der Atomen-Theorie iſt ſie **H²S** oder **H̶S**.

Demnach beſteht das Waſſerſtoffſulfid aus 1 Aeq. Schwefel

und aus 1 Aequivalent Waſſerſtoff, und ſein Aequivalentgewicht iſt 212,50.

Waſſerſtoffbiſulfuret. HS^2

§ 153. Der Schwefel bildet mit Waſſerſtoff noch eine zweite Verbindung. Dieſe ſtellt eine ölartige gelbe Flüſſigkeit dar, welche mehr Schwefel enthält, als das Waſſerſtoffſulfid. Mit Genauigkeit hat man aber bisher die Zuſammenſetzung nicht beſtimmen können, wegen der Schwierigkeit reines Waſſerſtoffbiſulfuret darzuſtellen. Man erhält dieſen Körper, wenn man eine Auflöſung des Polyſulfuretes von Calcium oder von Kalium in Chlorwaſſerſtoffſäure gießt. Die Flüſſigkeit wird dabei milchig; man ſchüttet ſie in einen großen Trichter, deſſen Oeffnung zuvor verkorkt iſt. Nach einiger Zeit hat ſich dann im engeren Theile des Trichters eine gelbe Flüſſigkeit geſammelt; man öffnet dann unten vorſichtig und läßt die ſchwerere unten ſtehende Flüſſigkeit ausfließen. Das Waſſerſtoffbiſulfuret hält ſich indeſſen nur in Berührung mit einer ziemlich concentrirten Auflöſung von Chlorwaſſerſtoffſäure unzerſetzt; dagegen zerfällt es bald in Waſſerſtoffſulfid und Schwefel, ſobald es mit reinem Waſſer oder mit der Luft in Berührung kommt. Wir ſahen bereits (§ 150), wie man die freiwillige Zerſetzung des Waſſerſtoffbiſulfurets benutzen kann zur Darſtellung von liquidem Waſſerſtoffſulfid.

Man betrachtet dieſen Körper als aus 1 Aeq. Waſſerſtoff und 2 Aeq. Schwefel zuſammengeſetzt, und giebt ihm danach die Formel HS^2.

Verbindung des Schwefels mit Stickſtoff.

Schwefelſtickſtoff. NS^3.

§ 154. Leitet man durch Schwefelchlorid SCl trockenes Ammoniakgas, ſo erhält man anfangs ein flockiges braunes Pulver, welches die Formel hat:

$$NH^3 + SCl^2.$$

Fährt man weiter fort mit dem Einleiten von Ammoniakgas, ſo abſorbirt die braune Subſtanz noch mehr davon, ſie nimmt dabei eine gelbe Farbe an und ihre Zuſammenſetzung entſpricht dann der Formel:

$$2NH^3 + SCl^2.$$

Behandelt man dieſe Maſſe mit Waſſer, ſo zerſetzt ſie ſich in chlorwaſſerſtoffſaures und dithionigſaures Ammoniak, welche ſich auflöſen, und in ein gelbes Pulver, welches aus freiem Schwefel und Schwefelſtickſtoff beſteht. Man ſpült dies Pulver ſchnell mit etwas kaltem Waſſer ab, trocknet es unter der Luftpumpe, und befreit es endlich durch wiederholtes Ausziehen mit Aether von freiem Schwefel, worauf dann der Rückſtand den Schwefelſtickſtoff darſtellt.

Der Schwefelſtickſtoff iſt ein gelbes Pulver, was ſich langſam in Schwefel und Stickgas zerſetzt, bei einer etwas über 100° liegenden Temperatur; wird es aber plötzlich erhitzt, ſo zerſetzt es ſich unter Exploſion. Waſſer von gewöhnlicher Temperatur zerſetzt den Schwefelſtickſtoff nur langſam; beim Sieden mit Waſſer wird er viel raſcher zerſetzt.

§ 155. Die Analyſe des Schwefelſtickſtoffs läßt ſich ſehr genau ausführen, wenn man ein Gemenge von einem bekannten Gewichte Schwefelſtickſtoff mit metalliſchem Kupfer in dem früher beſchriebenen (§ 108) Apparate, deſſen wir uns zur Beſtimmung des Stickſtoffs im ſalpeterſauren Bleioxyde bedienten, vorſichtig und allmählig erhitzt. Der Schwefel verbindet ſich mit dem Kupfer, und Stickſtoff wird frei entwickelt. Wir haben bereits geſehen, wie man die Menge dieſes Letzteren genau beſtimmt und welche beſondere Vorſichtsmaßregeln dabei nöthig ſind.

Man kann auch den Schwefel direkt beſtimmen, indem man den Schwefelſtickſtoff mit Salpeterſäure zerſetzt, welche den Schwefel in Schwefelſäure verwandelt, die man dann durch Chlorbaryum fällt. Auf dieſe Weiſe hat man gefunden, daß der Schwefelſtickſtoff enthält:

1 Aeq.	Stickſtoff	175,00	22,58
3 „	Schwefel	600,00	77,42
		775,00	100,00.

Seine Formel NS^3 entſpricht alſo der der ſalpetrigen Säure NO^3 oder der des Ammoniaks NH^3.

Selen.

Selenium.

Aequivalent: Se = 491,0.

§ 156. Das Selen* kann, wie der Schwefel, die drei verſchiedenen Aggregatzuſtände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt es feſt; bei 200° ſchmilzt es; und bei ungefähr 700° nimmt es Gasform an. Das feſte Selen iſt dunkelbraun, ſein Bruch iſt muſchlig und glaſig. Dünne Splitter deſſelben ſind am Rande ſchön roth durchſcheinend; dieſelbe Farbe zeigt das ſehr fein zertheilte Selen, ſowie auch ein geſchmolzener Tropfen, den man zwiſchen 2 Glasplatten preßt.

Das Selen geht nicht ſo plötzlich, wie der Schwefel aus dem flüſſigen Zuſtande in den feſten über; es wird erſt zähe, und läßt ſich dann in ſehr feine Fäden ausziehen, bevor es erſtarrt. Man hat bisher das geſchmolzene Selen nicht zum Kryſtalliſiren

*) Das Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt.

bringen können. Die Dichtigkeit des feſten Selens iſt ungefähr $= 4$.

Das geſchmolzene Selen iſt ſehr dunkel braun, ſein Dampf dunkelgelb.

Das Selen läßt ſich entzünden, es brennt mit blauer Flamme, unter Verbreitung eines, für das Selen ganz charakteriſtiſchen Geſtankes nach faulendem Kohl oder faulen Rettigen oder Rüben. Bei dieſer Verbrennung an der Luft bildet ſich ſelenige Säure und Selenoxyd; dieſem letzteren ſchreibt man den unangenehmen Geruch zu. Die ſelenige Säure löſt ſich in Waſſer auf; ihre Auflöſung wird dann aber durch Körper, welche den Sauerſtoff mit großer Begierde anziehen, leicht zerſetzt; z. B. durch monothionige Säure, die das Selen reducirt und ſich dabei zu Schwefelſäure oxydirt. Das Selen fällt in dieſem Falle als ein rothes Pulver nieder.

Die Verbindungen des Schwefels und die des Selens haben mit einander die größten Analogien; aus welchem Grunde man auch gewöhnlich beide neben einanderſtellt.

Das Selen findet ſich in der Natur hauptſächlich als Selenblei; wir werden ſpäter ſehen, wenn wir uns mit dieſem Produkt näher beſchäftigen werden, wie man daraus das Selen erhält.

Verbindungen des Selens mit Sauerſtoff.

§ 157. Man kennt nur 2 Verbindungen des Selens mit Sauerſtoff; dieſe ſind: ſelenige Säure SeO^2 u. Selenſäure $SeO,^3$ ganz entſprechend der monothionigen Säure SO^2 und der Monothionſäure SO^3.

Selenige Säure. SeO^2.

§ 158. Das Selen verbrennt im Sauerſtoffgaſe zu ſeleniger Säure. Zur Darſtellung der letzteren auf dieſe Weiſe, legt man ein Stück Selen in ein gebogenes Rohr abc (Fig. 211), deſſen

eines Ende a mit einer kleinen Glasretorte in Verbindung ſteht, in der ſich etwas chlorſaures Kali befindet. Man läßt die Sauerſtoffgasentwicklung durch Erhitzen des chlorſauren Kali's beginnen, und erhitzt nun auch die Stelle b des gebogenen Rohrs, wo das Selen liegt. Dieſes entzündet ſich dann, und verbrennt mit blauer Flamme. Die ſelenige Säure verdichtet ſich in weißen Kryſtallnadeln am oberen Theile des Glasrohrs.

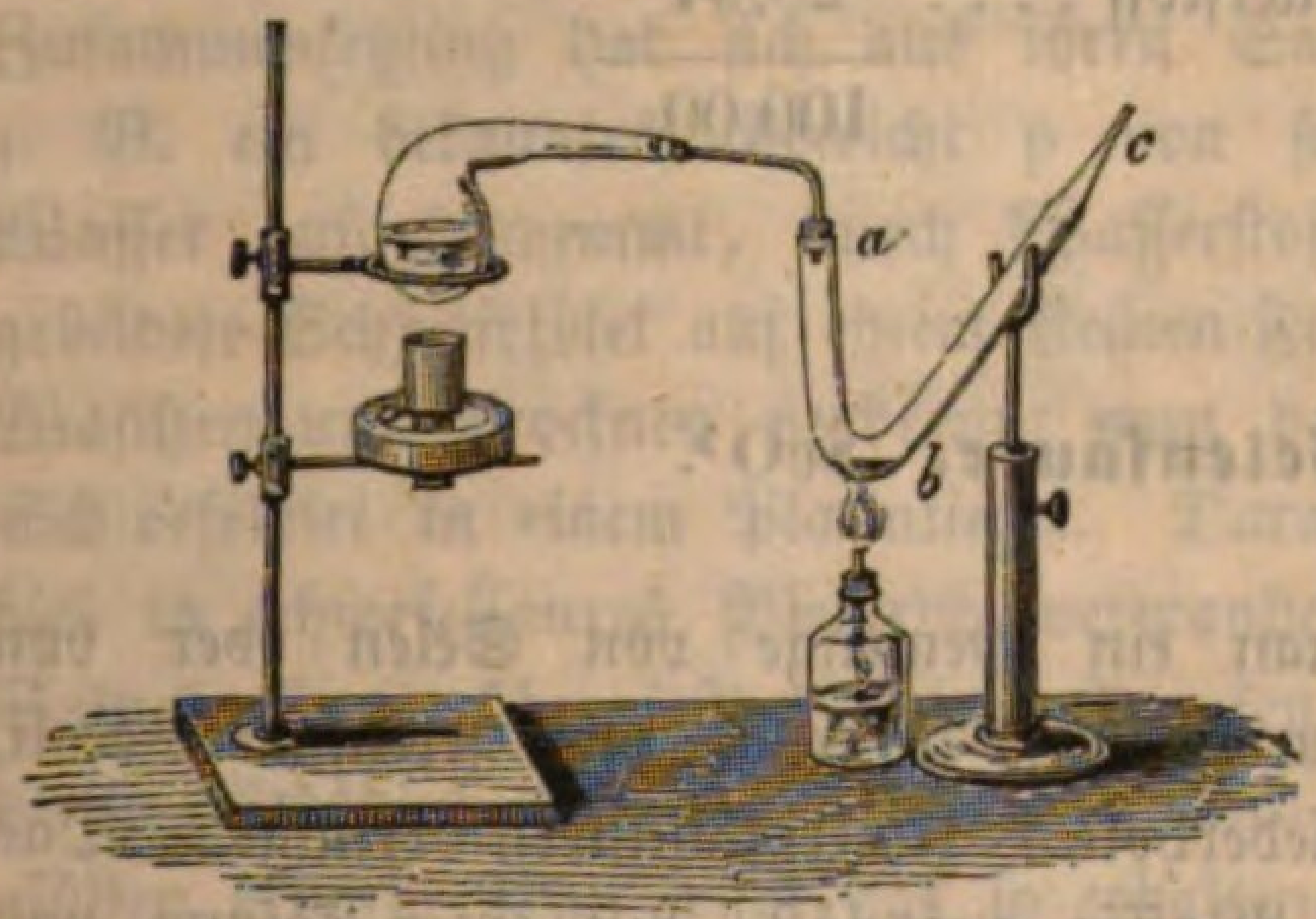


Fig. 211.

Man erhält auch ſelenige Säure bei der Oxydation des Selens durch concentrirte Salpeterſäure, oder beſſer durch ein Gemenge von Salpeterſäure und Chlorwaſſerſtoffſäure. Das Selen löſt ſich als ſelenige Säure auf, die man dann beim Abdampfen als eine weiße Maſſe im Rückſtande erhält. Wir haben bereits geſehen, daß Schwefel bei dieſer Behandlung in Schwefelſäure verwandelt wird.

Die ſelenige Säure iſt in Waſſer ſehr leicht auflöslich; ſie hält ihren Sauerſtoff nur ſchwach gebunden, ſo daß viele Subſtanzen ihr den Sauerſtoff entziehen. Eiſen und Zink zerſetzen die aufgelöſte ſelenige Säure und fällen das reducirte Selen als ein rothes Pulver. Monothionige Säure reducirt und fällt das Selen aus der ſelenigen Säure auf ähnliche Weiſe.

§ 159. Die Zuſammenſetzung der ſelenigen Säure läßt ſich feſtſtellen, indem man beſtimmt, wieviel ſelenige Säure ein beſtimmtes Gewicht Selen durch Behandlung mit Salpeterſäure liefert. Auch kann man beſtimmen, wieviel Selen ein beſtimmtes Gewicht ſeleniger Säure giebt, wenn ihre Auflöſung durch monothionige Säure zerſetzt wird. Endlich kann auch die Analyſe eines ſelenigſauren Salzes z. B. des ſelenigſauren Bleioxydes oder Silberoxydes, dazu dienen. Man hat auf dieſe Weiſe gefunden, daß die ſelenige Säure enthält:

Selen	71,06
Sauerſtoff	28,94
	100,00.

Selenſäure. SeO^3.

§ 160. Erhitzt man ein Gemenge von Selen oder von Selenblei mit ſalpeterſaurem Kali, ſo erhält man ſelenſaures Kali, welches man durch wiederholtes Umkryſtalliſiren reinigt. Das ſelenſaure Kali wird in Waſſer aufgelöſt, mit einer Löſung von eſſigſaurem Bleioxyd zerſetzt und der entſtandene Niederſchlag von ſelenſaurem Bleioxyd auf einem Filter geſammelt. Nachdem er mit Waſſer gut ausgewaſchen iſt, ſchlämmt man ihn von neuem in reinem Waſſer auf und leitet Waſſerſtoffſulfid hinein; ſchwarzes Schwefelblei ſcheidet ſich dann aus; die Selenſäure löſt ſich im Waſſer auf und wird vom Schwefelblei abfiltrirt. Die dabei ſtattfindende Umſetzung iſt folgende:

$$(PbO + SeO^3) + HS = PbS + (SeO^3 + HO).$$

Die Auflöſung der Selenſäure kann in der Wärme concentrirt werden. Der Siedepunkt der Auflöſung ſteigt allmählig bis 290°; verſucht man dann aber ſie noch weiter zu concentriren, ſo beginnt eine Zerſetzung der Selenſäure unter Entwickelung von Sauerſtoffgas.

Die Selenſäure wird durch Chlorwaſſerſtoffſäure zerſetzt; unter Entwickelung von Chlor bildet ſich ſelenige Säure. Monothionige Säure iſt für ſich ohne Wirkung auf die Selenſäure, während ſie die ſelenige Säure leicht zerſetzt. Will man alſo das Selen aus der Selenſäure reducirt abſcheiden, ſo muß man dieſe zuerſt durch Kochen mit Chlorwaſſerſtoffſäure vollſtändig in ſelenige Säure verwandeln; man ſetzt dann monothionige Säure zu und läßt die Flüſſigkeit von neuem hinreichend lange kochen, wodurch dann das Selen gefällt wird.

§ 161. Die Selenſäure iſt eine ſehr ſtarke Säure, die ſich in ihren Eigenſchaften vielfach der Schwefelſäure nähert. Ihre Zuſammenſetzung hat ſich aus ihren Salzen ergeben; man hat z. B. ein bekanntes Gewicht p von ſelenſaurem Bleioxyd in Waſſer aufgeſchwemmt, durch Waſſerſtoffſulfid zerſetzt und das gebildete Schwefelblei auf einem kleinen Filter abfiltrirt; nach dem Waſchen und Trocknen verbrennt man das Filter und glüht das Schwefelblei in einem Platintiegel. Darauf wird das Schwefelblei in ſchwefelſaures Bleioxyd verwandelt, indem man es mit Salpeterſäure übergießt, einige Tropfen Schwefelſäure zufügt, dann allmählig erwärmt, eintrocknet und endlich bis zum Rothglühen erhitzt. Man wägt das ſo erhaltene ſchwefelſaure Bleioxyd. Da deſſen Zuſammenſetzung bekannt iſt, ſo können wir aus ſeiner Menge leicht das Gewicht des darin enthaltenen Bleioxydes p', was alſo auch im angewandten ſelenſauren Bleioxyde vorhanden war, berechnen, und finden alſo dadurch für das Gewicht der Selenſäure im Gewichte p des ſelenſauren Bleioxydes die Zahl (p—p').

Um nun in dem Gewichte (p—p') der Selenſäure den Gehalt an Selen zu beſtimmen, dampft man die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüſſigkeit ab, läßt ſie dann mit Chlorwaſſerſtoffſäure ſieden, und fügt nun, wenn die Selenſäure dadurch völlig in ſelenige Säure verwandelt iſt, monothionige Säure hinzu und läßt dann das Ganze wieder kochen. Dadurch wird alles Selen gefällt. Sein Gewicht möge p" ſein, ſo iſt (p—p'—p") die Menge des Sauerſtoffs, welcher mit p" Selen verbunden, p—p' Selenſäure bildet.

So hat man gefunden, daß die Selenſäure enthält:

Selen......	62,07
Sauerſtoff...	37,93
	100,00.

§ 162. Die beiden bekannten Sauerſtoffverbindungen des Selens haben alſo folgende Zuſammenſetzung:

Selenige Säure	Selen	71,06
	Sauerſtoff . . .	28,94
		100,00

Selenſäure	Selen	62,07
	Sauerſtoff . . .	37,93
		100,00.

Beziehen wir die Zuſammenſetzung beider Säuren auf eine und dieſelbe Menge, 100 Selen, ſo ergiebt ſich:

Selenige Säure	Selen	100,00
	Sauerſtoff . . .	40,73
		140,73

Selenſäure	Selen	100,00
	Sauerſtoff . . .	61,10
		161,10.

Danach iſt alſo die nämliche Menge Selen in der Selenſäure mit 1½mal ſo viel Sauerſtoff verbunden als in der ſelenigen Säure. Die einfachſte Weiſe die Zuſammenſetzung dieſer Körper nach Aequivalenten durch Formeln auszudrücken, beſteht alſo darin, daß man annimmt, die ſelenige Säure beſteht aus 1 Aeq. Selen und 2 Aeq. Sauerſtoff, und die Selenſäure aus 1 Aeq. Selen und 3 Aeq. Sauerſtoff. Nach dieſer Annahme ergiebt ſich das Aequivalentgewicht des Selens aus den beiden Proportionen:

$$\left.\begin{array}{l} 28{,}94 : 71{,}06 = 200 : x \\ 37{,}93 : 62{,}07 = 300 : x \end{array}\right\} \text{woraus } x = 491{,}0.$$

Wir werden ſogleich ſehen, daß ſich bei dieſer Annahme auch die Zuſammenſetzung des Waſſerſtoffſelenides (des Selenwaſſerſtoffs) auf möglichſt einfache Weiſe darſtellt.

§ 163. Wir müſſen uns hier an ein Naturgeſetz erinnern, deſſen wir uns bisher noch nicht bedient haben, um die Zuſammen-

ſetzung der Körper nach Aequivalenten feſtzuſtellen, worauf wir uns aber künftig oftmals ſtützen werden. Wir haben in der Einleitung (§ 40) geſehen: „Wenn zwei Körper eine analoge che„miſche Zuſammenſetzung darbieten, ſo nehmen ſie im Allgemeinen „auch faſt identiſche Kryſtallformen an;“ und umgekehrt: „wenn „zwei zuſammengeſetzte Körper faſt identiſche Kryſtallformen dar„bieten, ſo haben ſie im Allgemeinen auch analoge chemiſche Zu„ſammenſetzung.“ Nun hat die vergleichende Unterſuchung der Kryſtallformen der ſchwefelſauren und der ſelenſauren Salze ergeben, daß die ſchwefelſauren und ſelenſauren Salze einer und derſelben Baſis iſomorph ſind; folglich müſſen ſie analoge Formeln haben. Wenn wir alſo der Schwefelſäure die Formel SO^3 geben, ſo müſſen wir der Selenſäure die Formel SeO^3 geben; wonach dann die Formel der ſelenigen Säure SeO^2 ſein muß.

Der Verſuch hat für die Dampfdichte der ſelenigen Säure 4,0 ergeben; danach enthält 1 Vol. ſelenigſaures Gas 1 Vol. Sauerſtoffgas. Wir haben geſehen, daß auch das monothionigſaure Gas ſein gleiches Volum Sauerſtoffgas enthält.

Verbindung des Selens mit Waſſerſtoff.

Waſſerſtoffſelenid. HSe.

(Selenwaſſerſtoff.)

§ 164. Das Selen bildet mit Waſſerſtoff eine gasförmige Verbindung, das Waſſerſtoffſelenid, auch Selenwaſſerſtoffſäure genannt, analog dem Waſſerſtoffſulfid (Schwefelwaſſerſtoffſäure). Man erhält dies Gas bei der Zerſetzung des Seleneiſens durch Chlorwaſſerſtoffſäure. Das Waſſerſtoffſelenid löſt ſich in Waſſer auf; dieſe Löſung wird aber an der Luft noch raſcher zerſetzt,

doch auf dieſelbe Art, wie die Löſung des Waſſerſtoffſulfides. Das Selen ſetzt ſich dabei als ein rothes Pulver ab.

Das Waſſerſtoffſelenid beſteht aus

Waſſerſtoff . .	12,50	2,48
Selen	491,00	97,52
	503,50	100,00.

Sein Aequivalent iſt alſo 503,50 und ſeine Formel: HSe.

Tellur.

Tellurium.

Aequivalent: Te = 806,5.

§ 165. Das Tellur*) kommt in der Natur ſehr ſelten vor, bisweilen für ſich, als gediegenes Tellur, meiſtens aber in Verbindung mit Metallen, hauptſächlich mit Gold, Silber, Wismuth und Blei. Wir werden ſpäter ſehen, wie man das Tellur aus ſeiner Verbindung mit Wismuth abſcheidet. Die phyſikaliſchen Eigenſchaften des Tellurs gleichen vielfach denen der Metalle, vorzüglich iſt es dem Antimon in ſeinem Anſehn ähnlich; die

*) Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenſtein in den Golderzen Siebenbürgens entdeckt; aber Klaproth verdanken wir die Kenntniß ſeiner Haupteigenſchaften.

Eigenſchaften ſeiner Verbindungen nähern es aber dem Selen und dem Schwefel.

Das Tellur iſt ſilberweiß, von ſehr lebhaftem Metallglanze. Es ſchmilzt in der Dunkelrothglühhitze, und nimmt dann bei langſamen Erkalten kryſtalliniſche Textur an, die ſich auf dem Bruche der breiten glänzenden Blätter deutlich zeigt. Aus der gegenſeitigen Neigung der Ebenen, welchen der Blätterdurchgang folgt, iſt leicht zu erkennen, daß die Grundform des kryſtalliſirten Tellurs ein Rhomboëder iſt. Das Tellur kann Gasform annehmen, jedoch erſt in ſehr hoher Temperatur. Man kann es dennoch deſtilliren; aber dieſe Deſtillation gelingt nur unvollkommen in einer irdenen oder Porcellan-Retorte, die man in einem kleinen tragbaren Ofen erhitzt.

Man erleichtert die Deſtillation ſolcher ſchwerflüchtigen Körper ſehr dadurch, daß man ſie in einem Gasſtrome erhitzt, welcher auf jene keine chemiſche Wirkung ausübt. Die flüchtigen Subſtanzen entwickeln ſchon beträchtliche Dampfmengen bei Temperaturen, die noch weit unter ihrem Siedepunkte liegen. So entwickelt das Waſſer, welches bei 100° unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmoſphäre ſiedet, ſchon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Dampfmengen; das Gewicht dieſer Dämpfe kann in einem begränzten Raume ein von der Temperatur abhängiges beſtimmtes Maximum nicht überſchreiten; man ſieht nun leicht ein, daß dies Maximum nicht erreicht werden kann, wenn man die gebildeten Dämpfe in dem Maaße, wie ſie ſich bilden, ſogleich auch fortführt; es wird ſo eine beſtändige Dampfbildung ſtatt finden, bis die Subſtanz vollſtändig verflüchtigt iſt.

Um das Tellur zu deſtilliren, bringt man es in ein Platinſchiffchen, welches man in einem Porcellanrohre in einen Reverberirofen legt. Man läßt dann am einen Ende des Rohrs einen Strom von trocknem Waſſerſtoffgas in daſſelbe eintreten; das andere Ende, welches aus dem Ofen um eine gewiſſe Länge hervorragen muß, wird mit einem Ableitungsrohr für das Gas verſehen. Nachdem man durch den Strom des trocknen Waſſerſtoffgaſes die atmoſphäriſche Luft völlig ausgetrieben hat, erhitzt man das Porcellanrohr allmählig ſo ſtark wie möglich, wobei der Gas-

ſtrom ununterbrochen erhalten wird. Das ſublimirte Tellur ſetzt ſich dann im vorderen kälteren Theile des Rohrs ab.

Das feſte Tellur hat die ſehr bedeutende Dichtigkeit von 6,26, wodurch es ſich den eigentlichen Metallen nähert.

Tellur, an der Luft erhitzt, entzündet ſich und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen, ſchwer zu bezeichnenden Geruches zu telluriger Säure.

Verbindungen des Tellurs mit Sauerſtoff.

§ 166. Tellur und Sauerſtoff bilden mit einander 2 Verbindungen: tellurige Säure TeO^2 und Tellurſäure TeO^3. Man erhält dieſe Säuren auf ähnliche Weiſe, wie die entſprechenden Selenverbindungen, die ſelenige Säure und die Selenſäure. Aus der Auflöſung der tellurigen Säure in Chlorwaſſerſtoffſäure fällt monothionige Säure das Tellur als ein dunkelgraues Pulver.

Chlor.

Chlorum.

Aequivalent: Cl = 443,2.

§ 167. Das Chlor*) iſt ein Gas, welches ſich von allen bisher betrachteten Gaſen unmittelbar unterſcheidet. Jene Gaſe

*) Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt.

waren nämlich alle farblos, das Chlorgas beſitzt aber eine grünlichgelbe Farbe, von der auch ſein Name abgeleitet iſt (χλωρὸς grün). Wird das Chlorgas zuſammengedrückt bis auf 1/5 desjenigen Volums, welches es bei gewöhnlicher Temperatur unter gewöhnlichem Atmoſphärendruck einnimmt, ſo wird es tropfbarflüſſig. Dies Liquidum hat eine Dichte von 1,33. Man hat es bis jetzt bei keiner Kälte zum Gefrieren bringen können. Die Dichte des Chlorgaſes iſt 2,44; alſo faſt das 2½ fache von der der Luft.

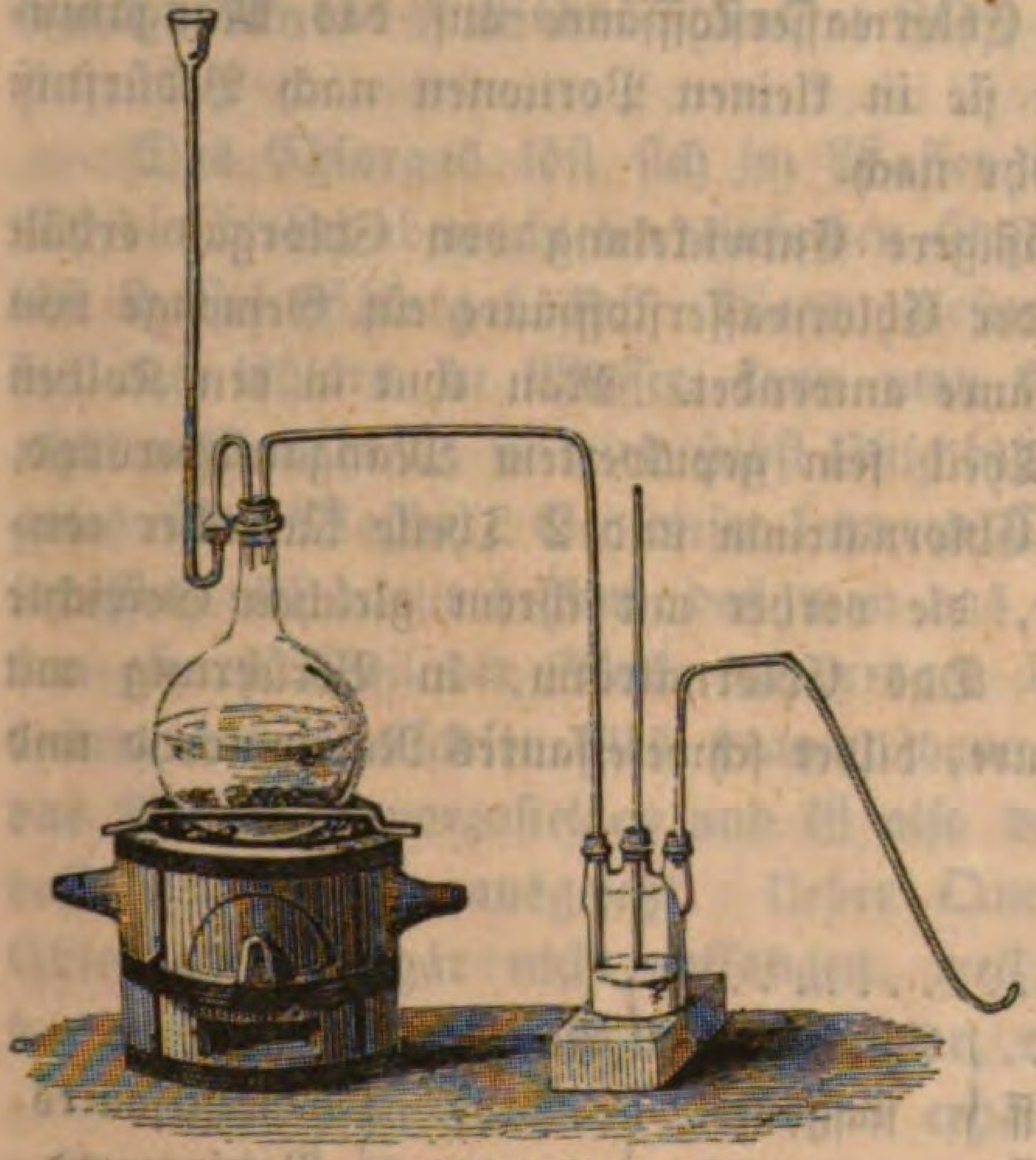


Fig. 212.

§ 168. Man erhält das Chlorgas, wenn man Manganſuperoxyd mit Chlorwaſſerſtoffſäure behandelt. Man bringt das Manganſuperoxyd fein gepulvert in einen Glaskolben (Fig. 212), und gießt Chlorwaſſerſtoffſäure darauf. Ein auf den Kolben befeſtigtes Gasleitungsrohr führt das Gas unter eine Glocke, welche in der Waſſerwanne ſteht. Bei der erfolgenden Reaktion tritt der Sauerſtoff des Manganſuperoxydes an den Waſſerſtoff der Chlorwaſſerſtoffſäure, wodurch Waſſer gebildet wird; die Hälfte des dadurch frei gewordenen Chlors verbindet ſich mit dem Mangan zu Manganchlorür, die andere Hälfte des Chlors entwickelt ſich als Gas.

Manganſuperoxyd	Mangan			Manganchlorür
	Sauerſtoff		Waſſer	
Chlorwaſſerſtoffſäure	Waſſerſtoff		Waſſer	
	Chlor	Chlor		Manganchlorür
		Chlor		entweicht.

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Man erwärmt den Ballon gelinde mit einigen Kohlen, um die Einwirkung zu befördern.

Wenn man eine länger dauernde Entwickelung von Chlorgas beabſichtigt, ſo ſchüttet man nicht unmittelbar die ganze erforderliche Menge von Chlorwaſſerſtoffſäure auf das Manganſuperoxyd, ſondern gießt ſie in kleinen Portionen nach Bedürfniß durch das Sförmige Rohr nach.

Eine noch regelmäßigere Entwickelung von Chlorgas erhält man, wenn man ſtatt der Chlorwaſſerſtoffſäure ein Gemenge von Kochſalz und Schwefelſäure anwendet. Man thut in den Kolben ein Gemenge von 1 Theil fein gepulvertem Manganſuperoxyd, 4 Theile Kochſalz oder Chlornatrium und 2 Theile käuflicher concentrirter Schwefelſäure, die vorher mit ihrem gleichen Gewichte Waſſer verdünnt war. Das Chlornatrium, in Berührung mit Waſſer und Schwefelſäure, bildet ſchwefelſaures Natriumoxyd und Chlorwaſſerſtoffſäure:

Chlornatrium	Natrium		Natrium-	
	Chlor....	Chlorwaſſer-	oxyd	Schwefelſaures
Waſſer	Waſſerſtoff	ſtoffſäure		Natriumoxyd.
	Sauerſtoff			
Schwefelſäure				

$$NaCl + HO + SO^3 = (NaO + SO^3) + HCl.$$

Die Chlorwaſſerſtoffſäure, die nun mit dem Manganſuperoxyd in Berührung kommt, wirkt nun, wie bereits oben angegeben iſt; es bildet ſich alſo Manganchlorür, ſchwefelſaures Natriumoxyd (Natron) und Chlor, was entweicht. Da noch mehr freie Schwefelſäure vorhanden iſt, ſo zerlegt ſie unter Mitwirkung von Waſſer das Manganchlorür eben ſo, wie ſie früher das Chlornatrium zerſetzte. Dadurch wird ſchwefelſaures Manganoxydul gebildet nebſt Chlorwaſſerſtoffſäure, die wiederum auf das

noch vorhandene Manganſuperoxyd wirkt; ſo daß ſchließlich von den Zerſetzungsprodukten ſchwefelſaures Natron und ſchwefelſaures Manganoxydul im Rückſtande bleiben, während alles Chlor aus dem Chlornatrium als Gas entwickelt iſt.

Das endliche Reſultat der Einwirkung läßt ſich alſo durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$NaCl + MnO^2 + 2SO^3 = (NaO + SO^3) + (MnO + SO^3) + Cl.$$

Das Chlorgas löſt ſich im Waſſer in viel größerer Menge, als die bisher betrachteten einfachen Gaſe; denn 1 Vol. Waſſer löſt 2 Vol. Chlorgas auf. Wegen dieſer bedeutenden Auflöslichkeit des Chlors in Waſſer kann man über letzterem das Gas nicht aufbewahren; ſie wird ſelbſt läſtig beim Auffangen des Chlorgaſes über Waſſer. Bei dieſer letzteren Operation kann man ſich indeſſen viel damit helfen, daß man das Gasleitungsrohr bis in den oberen Theil der Glocke emporragen läßt und dann raſch arbeitet; das entwickelte Gas braucht dann nicht in Blaſen durch das Waſſer emporzuſteigen und iſt alſo der auflöſenden Wirkung deſſelben weniger ausgeſetzt. Ueber Queckſilber kann man das Chlorgas aber gar nicht auffangen, weil es ſich damit unmittelbar, ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur, verbindet.

Wenn man trocknes Chlorgas erhalten will, ſo läßt man das aus dem Kolben entwickelte Gas zuerſt durch wenig Waſſer in der Waſchflaſche B (Fig. 213) hindurchgehen, um es von der

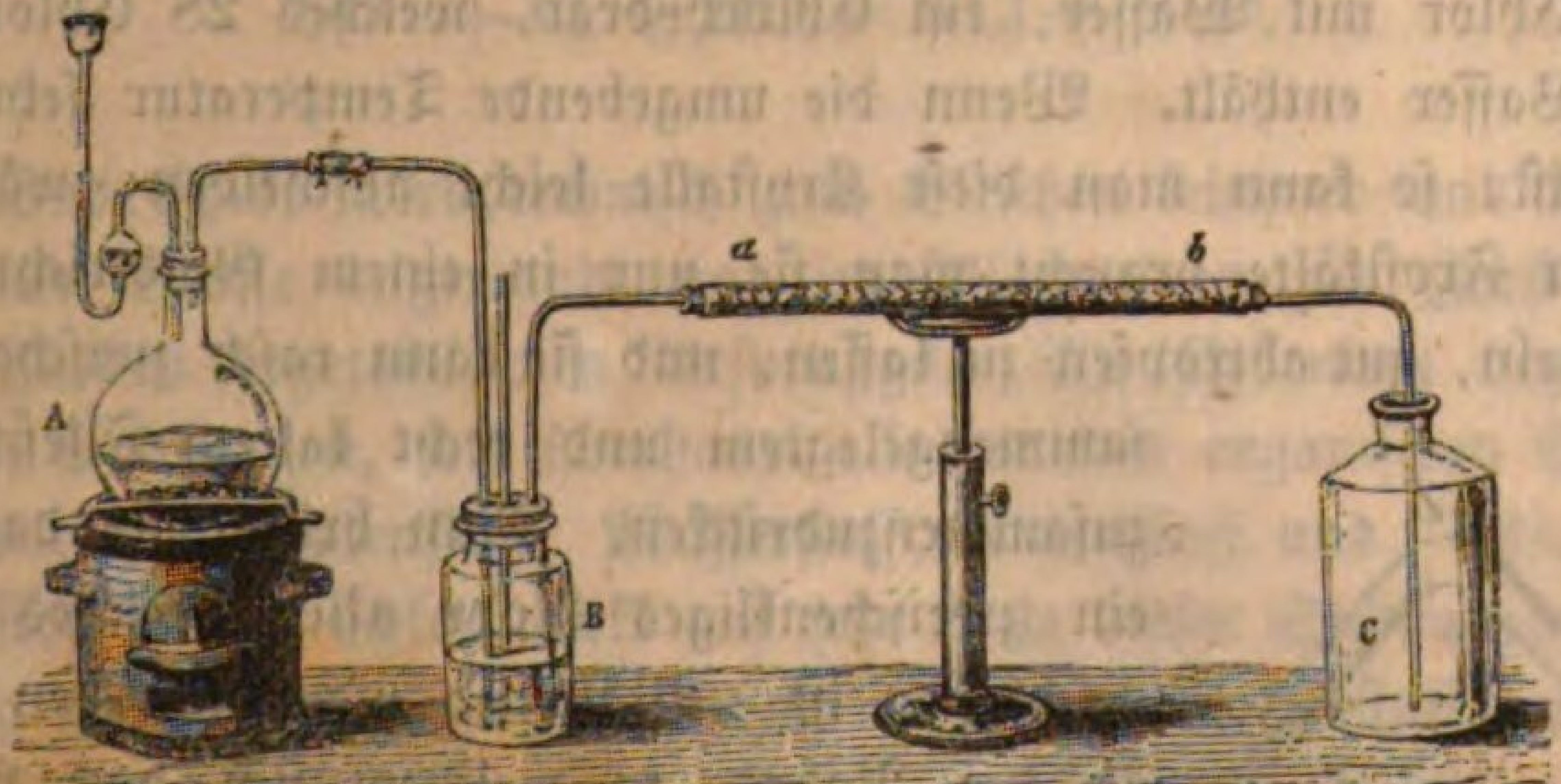


Fig. 213.

Chlorwaſſerſtoffſäure zu befreien, die es etwa mit fortgeriſſen haben möchte, und darauf durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr ab, oder durch ein Uförmiges Rohr, welches mit Bimſteinſtückchen, getränkt mit concentrirter Schwefelſäure, gefüllt iſt. Dieſe Subſtanzen, welche das Waſſer ſehr kräftig anziehen, trocknen das Gas aus, welches nun auf den Boden einer getrockneten enghalſigen Flaſche C geleitet wird. Das Chlorgas ſammelt ſich wegen ſeiner großen Dichtigkeit im unterſten Theile der Flaſche und ſteigt darin allmählig, indem es die atmoſphäriſche Luft nach oben verdrängt. Nach einiger Zeit, wenn man annehmen kann, daß die Flaſche mit Chlorgas gefüllt iſt, zieht man das Gasleitungsrohr langſam aus der Flaſche heraus und verſchließt ſie raſch mit einem gut eingeriebenen Glasſtöpſel.

Die Auflöſung des Chlors in Waſſer findet zu chemiſchen und zu techniſchen Zwecken häufige Anwendung. Man bereitet dieſe Auflöſung, indem man Chlorgas durch eine Reihe dreihalſiger Flaſchen leitet, welche zu $\frac{3}{4}$ mit Waſſer gefüllt und nach Art des Wulfſchen Apparates aufgeſtellt ſind. Das in der erſten Flaſche nicht gelöſte Gas muß dann durch die zweite und dritte u. ſ. w. hindurchgehen.

Die wäſſrige Auflöſung des Chlorgaſes beſitzt dieſelbe Farbe wie das Chlorgas ſelbſt. Umgiebt man eine der Flaſchen im vorigen Apparate mit Eis, ſo bildet ſich darin bald eine flockig kryſtalliniſche Subſtanz, von viel dunkler gelbgrüner Farbe als die umgebende Flüſſigkeit. Dieſe Subſtanz iſt eine Verbindung von Chlor mit Waſſer, ein Chlorhydrat, welches 28 Chlor und 72 Waſſer enthält. Wenn die umgebende Temperatur ſehr niedrig iſt, ſo kann man dieſe Kryſtalle leicht abſcheiden; während ſtarker Froſtkälte braucht man ſie nur in einem Glastrichter zu ſammeln, gut abtropfen zu laſſen, und ſie dann raſch zwiſchen zuſammengelegtem und recht kaltem Fließpapier zuſammenzudrücken. Man bringt ſie dann in ein zweiſchenkliges Rohr abc, welches in a geſchloſſen iſt. Während man nun den Theil ab des Rohrs, in welchem ſich das Hydrat

befindet, durch Umgeben mit Eis kalt erhält, ſchließt man das andere Ende bc vor der Lampe.

Das Chlorhydrat zerſetzt ſich bei wenigen Graden über Null. Senkt man den das Chlorhydrat enthaltenden Theil des Rohrs in Waſſer von 35°, ſo ſieht man, wie ſich aus der kryſtalliniſchen Subſtanz zwei getrennte Flüſſigkeitsſchichten bilden; die untere iſt dunkelgelb, ſie iſt liquides Chlor; die obere hellgelbe Schicht iſt eine geſättigte Löſung von Chlor in Waſſer. Kühlt man nun den Schenkel bc des Rohrs mit Eis ab, ſo geräth das liquide Chlor im Schenkel ab ins Sieden und verdichtet ſich im kälteren Theile bc; es iſt dann geſchieden von der wäſſrigen Löſung.

Das Chlor äußert in Berührung mit den meiſten einfachen Körpern ſehr kräftige Verwandtſchaften. Es verbindet ſich direkt mit Waſſerſtoffgas, taucht man ein brennendes Zündholz in ein Gemenge der beiden Gaſe, ſo vereinigen ſie ſich unter Exploſion. Mehrere Körper, wie Arſenik, Antimon, entzünden ſich, wenn ſie als feines Pulver in eine Flaſche voll Chlorgas geſtreut werden.

Die wäſſrige Löſung des Chlors wirkt zuweilen wie ein kräftiges Oxydationsmittel; ſo verwandelt ſie die monothionige Säure unmittelbar in Monothionſäure; dabei wird Waſſer zerſetzt, Chlorwaſſerſtoffſäure gebildet, und der Sauerſtoff tritt im Augenblick ſeines Freiwerdens, in statu nascenti, an die monothionige Säure.

$$SO^2 + Cl + HO = HCl + SO^3.$$

Das Chlor wird techniſch zum Bleichen leinener und baumwollener Stoffe angewandt und im Allgemeinen zur Zerſtörung von Farben vegetabiliſchen Urſprungs. Die färbenden vegetabiliſchen Subſtanzen, wie überhaupt alle anderen organiſchen Stoffe, beſtehen aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff und, bisweilen, Stickſtoff. Das Chlor wirkt auf ſehr viele dieſer Subſtanzen ſehr kräftig ein; es zerſetzt ſie, indem es ihnen Waſſerſtoff entzieht, um Chlorwaſſerſtoffſäure zu bilden; die färbende Subſtanz wird bei dieſer Zerſetzung gebleicht.

Das Chlor wird auch zur Zerſtörung von Miasmen angewandt, welche ſich aus faulenden in Zerſetzung begriffenen organiſchen Subſtanzen entwickeln. Dieſe Miasmen werden der Gegenwart organiſcher Subſtanzen in der Luft zugeſchrieben, worin ſie ſich indeſſen in ſo geringer Menge befinden, daß es bisher noch nicht gelungen iſt, durch die chemiſche Analyſe ihre Gegenwart außer Zweifel zu ſetzen. Chlor zerſtört dieſe Subſtanzen, indem es ihnen Waſſerſtoff entzieht.

Das Chlor übt auf die Reſpirationsorgane des Menſchen eine ſehr nachtheilige Wirkung aus. In geringer Menge eingeathmet erregt es Huſten; bleibt man aber länger ſeiner Wirkung ausgeſetzt, ſo können ſich ſehr üble Folgen einſtellen, wie Blutſpeien u. ſ. w.

Verbindungen des Chlors mit Sauerſtoff.

§ 169. Dieſe Verbindungen ſind ſehr zahlreich; man kennt fünf wohl unterſchiedene beſtimmte Verbindungen und einige andere mehr verwickelte, welche man als Verbindungen der erſteren unter einander betrachten kann. Die fünf wichtigſten Verbindungen ſind:

1. Unterchlorige Säure ... ClO
2. Chlorige Säure ...... ClO^3
3. Unterchlorſäure .... ClO^4
4. Chlorſäure .... ClO^5
5. Ueberchlorſäure ...... ClO^7.

Wir werden zuerſt die Chlorſäure betrachten, welche gleichſam den Ausgangspunkt für alle anderen Verbindungen bildet.

Chlorſäure. ClO^5.

§ 170. Leitet man Chlorgas in eine concentrirte Auflöſung von Kali bis dieſe damit völlig geſättigt iſt, ſo ſcheiden ſich nach

einiger Zeit dünne weiße kryſtalliniſche Blättchen von chlorſaurem Kali aus; in der Auflöſung iſt dann viel Chlorkalium enthalten nebſt einer geringen Menge von chlorſaurem Kali, die ſie in Löſung zu erhalten vermag. Die Zerſetzung findet zwiſchen 6 Aeq. Chlor und 6 Aeq. Kali ſtatt; es bilden ſich 5 Aeq. Chlorkalium KCl und 1 Aeq. chlorſaures Kali ($KO + ClO^5$); man hat nämlich die Gleichung:

$$6Cl + 6KO = 5KCl + (KO + ClO^5).$$

Man reinigt das chlorſaure Kali durch Wiederauflöſen in ſiedendem Waſſer; der größte Theil ſetzt ſich dann beim Erkalten der Auflöſung in Kryſtallen ab.

Aus dem chlorſauren Kali ſtellt man die Chlorſäure und alle anderen Sauerſtoffverbindungen des Chlors dar.

Zur Bereitung der Chlorſäure verſetzt man eine Auflöſung von chlorſaurem Kali mit überſchüſſiger Fluorkieſelwaſſerſtoffſäure; dadurch wird alles Kali als unlösliches Fluorkieſelkalium gefällt. Die Chlorſäure bleibt in der Löſung. Wäre es möglich von der Fluorkieſelwaſſerſtoffſäure nur gerade die zur Fällung des Kalis erforderliche Menge hinzuzuſetzen, ſo hätte man dann eine reine Auflöſung von Chlorſäure. Die gelatinöſe durchſichtige Beſchaffenheit des Fluorkieſelkaliums macht es aber unmöglich den Augenblick zu erkennen, wo alles Kali gefällt iſt; weshalb man einen Ueberſchuß der Fluorkieſelwaſſerſtoffſäure zuſetzen muß.

Man ſättigt die abfiltrirte Flüſſigkeit mit Barytwaſſer, welches man bis zur alkaliſchen Reaktion zuſetzt. Der Baryt bildet mit Fluorkieſelwaſſerſtoffſäure ein unlösliches, mit Chlorſäure dagegen ein in Waſſer lösliches Salz. Man filtrirt von neuem, verdunſtet die Flüſſigkeit und erhält ſo kryſtalliſirten chlorſauren Baryt.

Man ſcheidet dann die Chlorſäure ab, indem man die Löſung des chlorſauren Baryts ſo lange vorſichtig mit Schwefelſäure verſetzt, bis kein Niederſchlag mehr entſteht. Man filtrirt den gefällten ſchwefelſauren Baryt ab, und concentrirt nun die Auflö-

ſung der reinen Chlorſäure unter dem Recipienten der Luftpumpe, wo man ſie bis zur Syrupsconſiſtenz bringen kann.

In der Wärme darf man die Auflöſung der Chlorſäure nicht eindampfen, weil ſie ſich, bei einer Temperatur über 40°, leicht zerſetzt. Dabei bilden ſich aus ihr zwei Säuren, eine ſauerſtoffreichere, die Ueberchlorſäure ClO^7, bleibt in der Flüſſigkeit gelöſt und eine andere ſauerſtoffärmere, die chlorige Säure ClO^3, entwickelt ſich als ein gelbes Gas, oder zerfällt je nach der Temperatur auch ſchon in der Flüſſigkeit in Chlor und Sauerſtoff.

Blaues Lakmuspapier wird von der Auflöſung der Chlorſäure zuerſt geröthet, aber bald darauf wird es ſo vollſtändig gebleicht, als ob es in eine Auflöſung von Chlor getaucht wäre.

Schüttet man ein paar Tropfen einer concentrirten Auflöſung von Chlorſäure auf ein Stück Leinen oder Papier, und trocknet dies darauf bei gelinder Wärme, ſo entzünden ſich die damit getränkten Stellen und verbrennen ſehr lebhaft.

Die Chlorſäure, gemengt mit einer Auflöſung von Chlorwaſſerſtoffſäure, entwickelt ſehr reichlich Chlor; dieſe Zerſetzung wird durch folgende Gleichung dargeſtellt:

$$ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 5HO.$$

Leicht oxydirbare Körper zerſetzen die Chlorſäure, indem ſie ſich ihres Sauerſtoffs bemächtigen; wie z. B. monothionige Säure, die in Berührung mit Chlorſäure ſich ſogleich in Monothionſäure verwandelt, ſo wie phosphorige Säure in Phosphorſäure.

§ 171. Die Zuſammenſetzung der Chlorſäure läßt ſich leicht aus der des chlorſauren Kali's ableiten; da ſich die Analyſe dieſes waſſerfreien Salzes mit großer Genauigkeit ausführen läßt:

Man glüht ein Gewicht p von chlorſaurem Kali in einem Platintiegel; es entwickelt ſich dann Sauerſtoffgas, und es bleibt ein Gewicht p′ von Chlorkalium zurück; alſo ſtellt $(p-p')$ das Gewicht des geſammten Sauerſtoffs im angewandten chlorſauren Kali dar.

Wenn wir die Zuſammenſetzung des Chlorkaliums kennen, ſo werden wir auch unmittelbar die Menge c von Chlor und die

Menge k von Kalium, welche in dem Gewichte p′ Chlorkalium enthalten iſt, wiſſen. Es iſt alſo in dem Gewichte p von chlorſaurem Kali enthalten:

k	Kali.
c	Chlor.
p—p′	Sauerſtoff.

Wir wollen aber annehmen, wir kennten die Zuſammenſetzung des Chlorkaliums nicht, ſo werden wir ſie leicht auf folgende Weiſe finden;

Wir löſen ein bekanntes Gewicht p′ von Chlorkalium in Waſſer, und fügen zu dieſer Löſung ſalpeterſaures Silberoxyd in Ueberſchuß; das gefällte Chlorſilber wird abfiltrirt, gut ausgewaſchen und nach dem Trocknen gewogen. Nehmen wir nun einmal an, die Zuſammenſetzung des Chlorſilbers ſei uns bekannt, ſo werden wir auch wiſſen, daß in einem Gewichte p″ dieſes Körpers, ein Gewicht c von Chlor enthalten iſt.

Wäre uns aber auch die Zuſammenſetzung des Chlorſilbers unbekannt; ſo brauchten wir, um ſie zu beſtimmen nur 16 Gramm dieſes Körpers in ein Glasrohr zu bringen und in einem Strome von Waſſerſtoffgas zu erhitzen. Es würde dann das Silber zu Metall reducirt und alles Chlor als Chlorwaſſerſtoffſäure entwickelt. Die Wägung des im Glasrohr zurückgebliebenen Silbers giebt direkt die Zuſammenſetzung des Chlorſilbers.

So findet man die Zuſammenſetzung des Chlorſilbers auf analytiſchem Wege, wir können hiezu aber auch den ſynthetiſchen Weg wählen. Man löſt 10 Gramm völlig reines metalliſches Silber in Salpeterſäure auf, verdünnt die Löſung mit Waſſer und ſetzt nun Chlorwaſſerſtoffſäure hinzu, ſo lange als noch ein Niederſchlag dadurch gebildet wird. Das gefällte Chlorſilber kann man leicht durch Decantation abwaſchen. Zieht man vom Gewicht des getrockneten Chlorſilbers 10 Gramm ab, ſo erhält man die Menge des Chlors, welches ſich mit 10 Gramm Silber verbunden hat.

Wir wollen annehmen, daß das Kaliumoxyd oder Kali aus

1 Aeq. Kalium und 1 Aeq. Sauerſtoff beſteht. Man erhält nun das Chlorkalium, wenn man 1 Aeq. Kali KO mit 1 Aeq. Chlorwaſſerſtoffſäure HCl behandelt:

$$KO + HCl = KCl + HO.$$

Kennen wir alſo die Zuſammenſetzung des Chlorkaliums, ſo werden wir daraus direkt die Zuſammenſetzung des Kalis durch folgende Proportion ableiten: Die Menge des mit einer beſtimmten Menge von Kalium verbundenen Chlors verhält ſich zu der Menge Sauerſtoff, die das nämliche Kalium in Kali verwandeln würde, wie ſich das Aequivalent des Chlors = 443,2 verhält zum Aeq. des Sauerſtoff = 100.

Als Ergebniß aus allen dieſen Unterſuchungen wird ſich zeigen, daß 100 chlorſaures Kali enthalten:

Kalium	31,93
Chlor	28,92
Sauerſtoff ..	39,15
	100,00.

Nun fordern 31,93 Kalium, um ſich in Kali zu verwandeln, 6,52 Sauerſtoff; es bleibt alſo für die Chlorſäure:

Chlor	28,92
Sauerſtoff ..	32,63
	61,55.

100 Chlorſäure beſtehen demnach aus:

Chlor	47,00
Sauerſtoff ..	53,00
	100,00.

Die hier als Aequivalent des Chlors angenommene Zahl iſt, wie wir bald ſehen werden, 443,2. Dann iſt die Zuſammenſetzung der Chlorſäure:

1 Aeq.	Chlor	443,2
5 „	Sauerſtoff ..	500,0
		943,2.

Ueberchlorſäure. ClO^7.

§ 172. Wir haben eben geſehen, daß ſich, wenn man eine Auflöſung von Chlorſäure zum Sieden erhitzt, chlorige Säure oder Unterchlorſäure entwickelt und dabei in der Flüſſigkeit Ueberchlorſäure gebildet wird.

Uebergießt man chlorſaures Kali mit Schwefelſäure, ſo färbt ſich das Gemiſche braun, es entwickelt ſich ein gelbes Gas, die Unterchlorſäure; gleichzeitig wird überchlorſaures und doppelt ſchwefelſaures Kali gebildet, welche im Rückſtande bleiben. Man muß die Zerſetzung durch ganz gelindes Erwärmen im Waſſerbade befördern. Die Ausführung dieſes Verſuches erfordert aber die größte Vorſicht, denn die Unterchlorſäure iſt ein furchtbar exploſives Gas, deſſen Exploſionen ſchwer zu vermeiden ſind. Wir werden auf dieſe Bereitung noch bei der Unterchlorſäure näher zurückkommen. Von dem gleichzeitig entſtandenen doppelt ſchwefelſaurem Kali läßt ſich das überchlorſaure Kali leicht durch Umkryſtalliſiren trennen, da dies letztere viel ſchwerer in Waſſer löslich iſt, als das doppelt ſchwefelſaure Kali.

Das überchlorſaure Kali läßt ſich leichter auf eine andere Art erhalten. Wenn man chlorſaures Kali in einer Glasretorte erhitzt, um Sauerſtoffgas zu bereiten, ſo ſchmilzt das Salz anfänglich und die Sauerſtoffgas-Entwickelung geht eine Zeit lang leicht von Statten. Wenn man die Temperatur dann nicht ſteigert, ſo wird der Inhalt der Retorte dickflüſſiger und endlich ganz teigartig; die Sauerſtoffgas-Entwickelung hört auf und beginnt erſt wieder, wenn man ſtärker erhitzt. Unterbricht man vor dem ſtärkeren Erhitzen die Zerſetzung, ſo beſteht dann der Salzrückſtand in der Retorte aus überchlorſaurem Kali und aus

Chlorkalium; man zerreibt ihn zu Pulver, übergießt dies mit wenig Waſſer, wodurch das leicht lösliche Chlorkalium faſt gänzlich entfernt wird, während ſich vom ſehr ſchwer löslichen überchlorſauren Kali höchſt wenig auflöſt. Man löſt dann den Rückſtand in möglichſt wenig ſiedendem Waſſer völlig auf. Beim Erkalten ſcheidet ſich die größte Menge des überchlorſauren Kali kryſtalliſirt wieder aus.

Für die Darſtellung der Ueberchlorſäure aus dem überchlorſaurem Kali wählt man dieſelbe Methode, welche für die Bereitung der Chlorſäure aus chlorſaurem Kali (§ 170) angegeben iſt. Da ſich aber die Ueberchlorſäure viel weniger leicht zerſetzt, als die Chlorſäure, ſo kann man ihre wäſſrige Löſung in der Wärme abdampfen, man kann ſogar die concentrirte Löſung in einer Glasretorte deſtilliren; die zuerſt übergehenden Portionen ſind ſehr waſſerhaltig. Der Siedepunkt der Säure in der Retorte ſteigt bis 200°, wo dann das Deſtillat in möglichſt concentrirter Ueberchlorſäure von einer Dichtigkeit von 1,65 beſteht. Sie ſtellt dann eine farbloſe Flüſſigkeit dar, die Lakmus kräftig röthet, ohne es zu bleichen. Durch Wärme, wie durch leicht oxydirbare Subſtanzen wird ſie viel weniger leicht zerſetzt als Chlorſäure, ſo wirkt ſie z. B. auf monothionige Säure in der Kälte gar nicht ein.

§ 173. Die Zuſammenſetzung der Ueberchlorſäure ergiebt ſich aus der des überchlorſauren Kali, deſſen Analyſe auf dieſelbe Art, wie die des chlorſauren Kali auszuführen iſt (§ 171). Man findet auf dieſe Weiſe, daß die Ueberchlorſäure enthält:

1 Aeq.	Chlor	443,2	38,77
7 „	Sauerſtoff	700,0	61,23
1 „	Ueberchlorſäure .	1143,2	100,00.

Unterchlorige Säure. ClO.

§ 174. Leitet man einen Strom von Chlorgas durch eine verdünnte Auflöſung von Kali, ohne zu erwärmen, ſo bildet ſich

nicht, wie bei Anwendung einer concentrirten Auflöſung, welche ſich dann dabei erwärmt, chlorſaures Kali, ſondern man erhält eine Auflöſung, die im höchſten Grade die Eigenſchaft beſitzt, färbende organiſche Subſtanzen zu bleichen; ſie enthält, neben Chlorkalium, unterchlorigſaures Kali. Die Zerſetzung findet zwiſchen 2 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Kali ſtatt und läßt ſich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2KO + 2Cl = (KO + ClO) + KCl.$$

Wendet man ſtatt des Kali eine Kalkmilch an, ſo erhält man unterchlorigſauren Kalk und Chlorcalcium. Die unterchlorigſauren Salze ſind techniſch von großer Wichtigkeit wegen ihrer häufigen Anwendung zum Bleichen von Garn und von Geweben; man nennt ſie deshalb wohl Bleichſalze, und ihre Auflöſungen Bleichwaſſer.

Eine wäſſrige Auflöſung der unterchlorigen Säure erhält man auf folgende Art: In eine große mit Chlorgas gefüllte Flaſche gießt man fein zerriebenes und mit Waſſer angerührtes rothes Queckſilberoxyd, verſchließt dann die Flaſche und ſchüttelt gut um. Das Chlorgas wird raſch abſorbirt; es bildet ſich unlösliches Queckſilberoxychlorür und unterchlorige Säure, welche ſich im Waſſer auflöſt. Die filtrirte Flüſſigkeit iſt eine Auflöſung von reiner unterchloriger Säure in Waſſer.

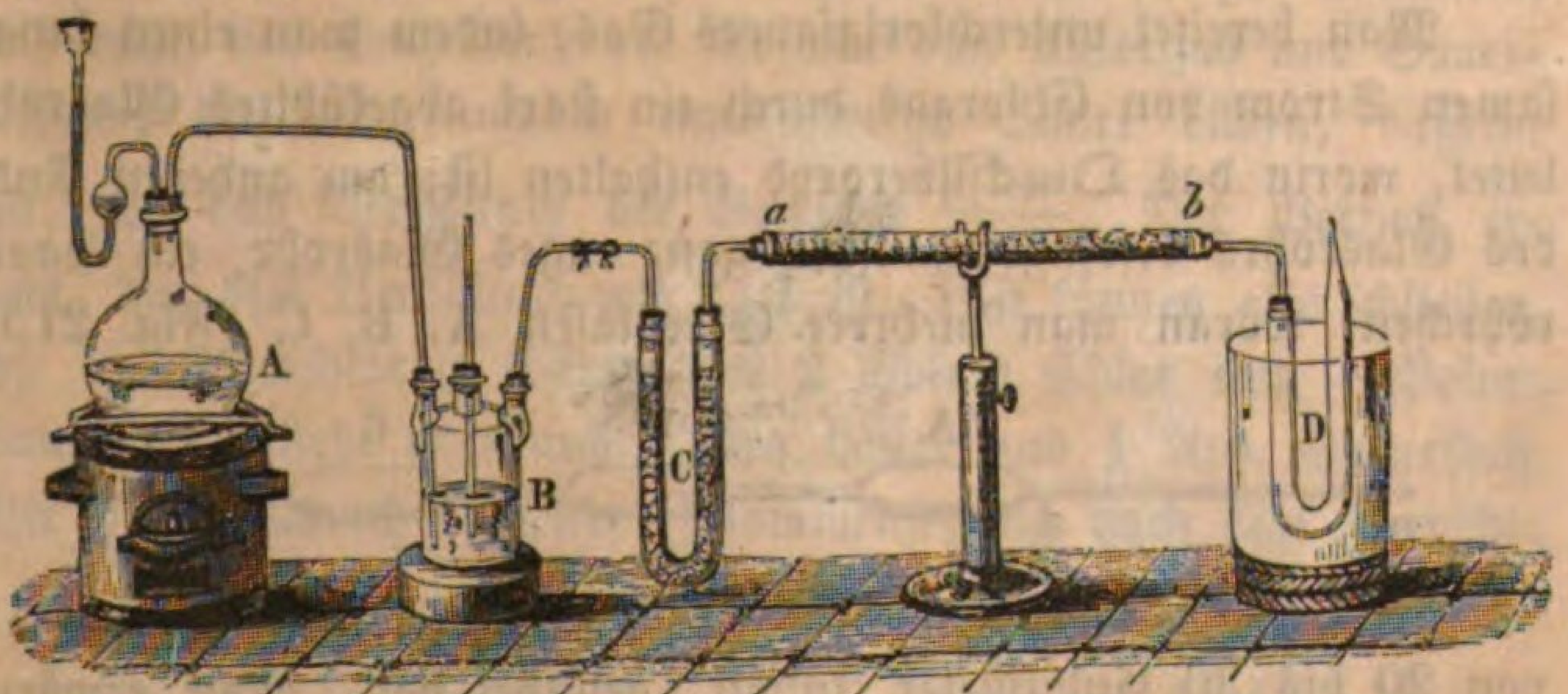


Fig. 214.

Waſſerfreie unterchlorige Säure erhält man auf folgendem

Wege: Man leitet trocknes Chlorgas durch ein Glasrohr ab (Fig. 214), worin ſich Queckſilberoxyd befindet, welches jedoch, um Erwärmung zu vermeiden, mit Eis oder ſehr kaltem Waſſer umgeben werden muß. Es bildet ſich Queckſilberchlorür und ein orangegelbes Gas entwickelt ſich, welches man zu einem Liquidum verdichtet erhält, wenn man es durch ein Uförmig gebogenes Rohr D leitet, was ſich in einer Kältemiſchung aus Eis und Kochſalz befindet. Es iſt hiebei von größter Wichtigkeit, daß man jede Temperatur-Erhöhung verhütet; denn ohne dieſe Vorſicht würde ſich die unterchlorige Säure vollſtändig zerſetzen und es würde nur Sauerſtoffgas entwickelt werden.

Das hiezu nöthige Queckſilberoxyd ſtellt man ſich am beſten dar durch Fällung einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd oder von Queckſilberchlorid mit überſchüſſigem Kali und Erwärmen des ausgewaſchenen Niederſchlags bis auf etwa 300°.

Die unterchlorige Säure bildet ein dunkelrothes Liquidum, welches bei +20° ſiedet. Ihr Gas iſt orangegelb; von dieſem löſt Waſſer wenigſtens ſein zwanzigfaches Volum auf, wobei es eine ſchöne gelbe Farbe annimmt. Das Gas der unterchlorigen Säure zerſetzt ſich unter heftiger Exploſion wenn es nur wenig ſtärker erwärmt wird, wie z. B. ſchon durch die Wärme der Hand, auch durch Berührung mit Kohle explodirt es.

§ 175. Die Analyſe der unterchlorigen Säure läßt ſich folgender Maßen leicht ausführen:

Man bereitet unterchlorigſaures Gas, indem man einen langſamen Strom von Chlorgas durch ein ſtark abgekühltes Glasrohr leitet, worin das Queckſilberoxyd enthalten iſt; am anderen Ende des Glasrohrs befeſtigt man ein ganz enges Glasrohr, ein Haarröhrchen, woran man mehrere Glasblaſen A, B, C (Fig. 215),

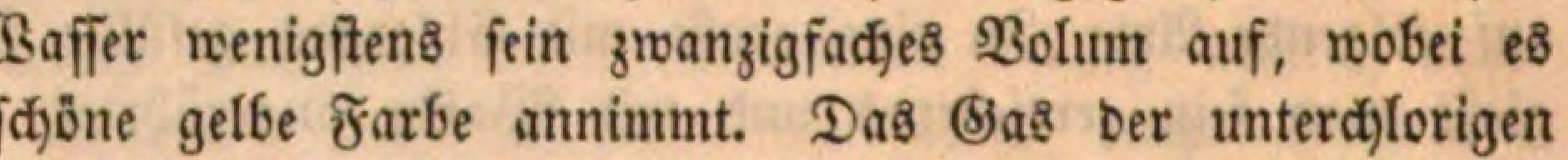


Fig. 215.

von 20 bis 30 Cubikmeter Inhalt, gelöthet hat. Man erwärmt den Theil ab des Haarröhrchens mit der Weingeiſtlampe oder mit ein paar Kohlen. Das Gas zerſetzt ſich nun hier, in dem

Maaße, wie es entwickelt wird, die Blaſen füllen ſich allmählig mit einem Gasgemenge von Chlor und von Sauerſtoff nach dem Verhältniſſe, in dem ſie in der unterchlorigen Säure mit einander verbunden ſind. Wenn man dann eine hinreichende Menge Gas zerſetzt hat, ſo daß man mit Sicherheit annehmen darf, es ſei alle Luft, die anfangs den Apparat erfüllte, ſo ſchließt man vor der Lampe die einzelnen Blaſen, indem man mit dem Löthrohr die Flammenſpitze auf die Punkte a, b, c, d des Haarröhrchens richtet. So erhält man jede Blaſe einzeln gefüllt mit einem Gasgemenge von Chlor und Sauerſtoff, die darin nach demſelben Verhältniſſe gemengt ſind, nach welchem ſie miteinander in der unterchlorigen Säure verbunden waren. Dieſes Gas befindet ſich unter einem Drucke, welcher dem der äußeren Atmoſphäre das Gleichgewicht hält; ſeine Temperatur iſt die der Umgebung. Oeffnet man eine dieſer Blaſen an einem Ende in einer ſchwachen Kalilöſung, ſo wird das Chlor abſorbirt und die alkaliſche Flüſſigkeit ſteigt in die Blaſe hinein. Man ſenkt dieſe ſo in die Flüſſigkeit, daß das innere Niveau mit dem äußeren möglichſt genau zuſammenfällt; man ſchließt dann das geöffnete Ende mit dem Finger und hebt die Blaſe heraus, wägt ſie mit der darin enthaltenen Flüſſigkeit, das gefundene Gewicht ſei p′, nnd füllt dann die Blaſe völlig mit derſelben Flüſſigkeit und wägt wiederum; das gefundene Gewicht ſei p″. Es wird dann die ausgewaſchene und getrocknete leere Blaſe gewogen, ihr Gewicht ſei p. Natürlich muß dann das Verhältniß der Volume von Chlorgas und Sauerſtoffgas, die mit einander unterchlorige Säure bilden, daſſelbe ſein, wie das Verhältniß der Gewichte $\frac{p'-p}{p''-p}$. Der Verſuch ergiebt, daß dies Verhältniß wie 2 : 1 iſt. Wir können alſo ſchließen, daß die unterchlorige Säure aus 2 Volum Chlor und 1 Volum Sauerſtoff beſteht oder aus 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Sauerſtoff. Wir haben danach folgende Zuſammenſetzung nach dem Gewicht:

1 Aeq.	Chlor	443,2	81,59
1 „	Sauerſtoff	100,0	18,41
1 „	unterchlorige Säure	543,2	100,00.

Der direkte Verſuch ergiebt für die Dichtigkeit des Gaſes der unterchlorigen Säure die Zahl 2,977; woraus hervorgeht, daß dies Gas aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerſtoff unter Verdichtung zu 2 Vol. gebildet wird. Es wiegen nämlich:

2 Vol.	Chlorgas	4,880
1 „	Sauerſtoffgas ..	1,105
		5,985;

die Hälfte davon beträgt alſo für 1 Volum unterchlorigſaures Gas 2,992.

Gießt man Chlorwaſſerſtoffſäure in eine concentrirte Auflöſung von unterchloriger Säure, ſo findet eine reichliche Entwickelung von Chlorgas ſtatt. Miſcht man aber beide Flüſſigkeiten ſehr kalt mit einander, ſo entwickelt ſich kein Chlorgas, ſondern letzteres verdichtet ſich dann, unter Verbindung mit Waſſer, zu Chlorhydrat, ſo daß dadurch die Flüſſigkeit zu einer feſten Maſſe erſtarrt.

Chlorige Säure. ClO^3.

§ 176. Wenn man chlorſaures Kali mit Salpeterſäure übergießt, ſo erhält man eine ungefärbte Löſung, ſo lange die Temperatur 50—60° nicht überſteigt; ſetzt man aber zu dieſer Auflöſung ſalpetrige Säure oder leitet man Stickoxydgas in ſie hinein, ſo beginnt ſogleich eine Zerſetzung, es entwickelt ſich chlorige Säure als ein gelbes Gas. Am leichteſten erhält man ſie durch Erwärmung eines Gemenges von chlorſaurem Kali, Salpeterſäure und arſeniger Säure. Dieſe letztere verwandelt die Salpeterſäure in ſalpetrige Säure, die nun wieder die Chlorſäure in chlorige Säure verwandelt. Man führt dieſen Verſuch folgender Maßen aus: Man reibt 3 Theile arſenige Säure und 4 Theile chlorſaures Kali, mit etwas Waſſer befeuchtet, zu einem feinen Pulver zuſammen, rührt dies dann mit Waſſer zu einem dünnen

Brei an und ſetzt nun ein Gemiſch aus 12 Theilen gewöhnlicher Salpeterſäure und 4 Theilen Waſſer hinzu. Mit der ganzen Miſchung füllt man nun einen Kolben bis zum Halſe und erwärmt dann vorſichtig im Waſſerbade.

Die chlorige Säure iſt ein grünlich gelbes Gas, welches ſich in einer Miſchung von Eis und Kochſalz nicht zu einer Flüſſigkeit verdichten läßt. Waſſer löſt davon ſein fünf bis ſechsfaches Vol. auf und färbt ſich dabei goldgelb.

§ 177. Die Analyſe der chlorigen Säure läßt ſich nicht, wie die der unterchlorigen Säure, ausführen, weil ſich bei der Zerſetzung der chlorigen Säure in der Hitze ſtets etwas Ueberchlorſäure bildet, wodurch die Reſultate der Analyſe ungenau werden.

Die chlorige Säure verbindet ſich mit den Baſen und bildet feſt beſtimmte Verbindungen; zu deren Bildung indeſſen eine gewiſſe Zeit erforderlich iſt. Verſetzt man eine Auflöſung von chlorigſaurem Kali mit einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Bleioxyd, ſo erhält man einen gelblich weißen Niederſchlag von chlorigſaurem Bleioxyd ($PbO + ClO^3$); dieſes läßt ſich leicht analyſiren durch Verwandlung in ſchwefelſaures Bleioxyd mittelſt Schwefelſäure. Hiebei liefern 100 Theile chlorigſaures Bleioxyd 88,62 ſchwefelſaures Bleioxyd, worin 65,23 Bleioxyd enthalten ſind. Danach beſtehen 100 Th. chlorigſaures Bleioxyd aus:

Bleioxyd	65,23
Chlorige Säure	34,77
	100,00.

Nun iſt das Aequivalentgewicht des Bleioxydes 1394,5, wonach das chlorigſaure Bleioxyd beſteht aus:

1	Aeq. Bleioxyd	1394,5
1	„ chlorige Säure	743,2
1	„ chlorigſaures Bleioxyd.	2137,7;

Eine einfache Proportion ergiebt, daß dieſe Zuſammenſetzung mit der vorigen übereinſtimmt.

Das Aequivalent der chlorigen Säure 743,2 entſpricht danach folgender Zuſammenſetzung derſelben:

1 Aeq.	Chlor	443,2	59,63
3 „	Sauerſtoff	300,0	40,37
1 „	chlorige Säure ..	743,2	100,00.

Die Zuſammenſetzung der chlorigen Säure läßt ſich übrigens auch direkt ermitteln durch Beſtimmung der Menge von Chlor, welche in 100 Theilen chlorigſaurem Bleioxyd enthalten iſt. Zu dieſem Zwecke ſchmilzt man ein bekanntes Gewicht dieſes Salzes mit ſeinem doppelten Gewichte von kohlenſaurem (Natron oder) Kali in einem Platintiegel. Dadurch bildet ſich kohlenſaures Bleioxyd und Chlorkalium (oder Chlornatrium). Man nimmt die geſchmolzene Maſſe in heißem Waſſer auf, wodurch Chlorkalium nebſt dem überſchüſſigen kohlenſauren Kali aufgelöſt wird, während das kohlenſaure Bleioxyd als unlöslicher Rückſtand zurück bleibt. Die abfiltrirte Flüſſigkeit überſättigt man mit Salpeterſäure und ſetzt ſalpeterſaures Silberoxyd im Ueberſchuß zu; alles Chlor wird dadurch als Chlorſilber gefällt, aus deſſen Gewichte man dann die Menge des in 100 Theilen chlorigſauren Bleioxydes enthaltenen Chlors leicht ableiten kann.

Unterchlorſäure. ClO^4.

§ 178. Man erhält dieſe Verbindung, wenn man concentrirte Schwefelſäure auf chlorſaures Kali wirken läßt. Die Ausführung dieſes Verſuchs erfordert aber ſehr große Vorſicht, denn die Unterchlorſäure zerſetzt ſich leicht unter ſo äußerſt heftiger Exploſion, daß dadurch der ganze Apparat zerſchmettert werden kann.

Am zweckmäßigſten wendet man hiezu geſchmolzenes chlorſaures Kali an, welches man gröblich zerſtoßen in ein Rohr bringt, das an einem Ende geſchloſſen iſt (Fig. 216); man gießt in dies Rohr Schwefelſäure, befeſtigt auf das offne Ende ein gebogenes Rohr, welches man bis auf den Boden einer gut getrockneten kleinen Flaſche hinabreichen läßt. Jenes Rohr wird dann im Waſſerbade erwärmt, aber langſam und vorſichtig; das Niveau des Waſſers muß dabei tiefer ſtehn, als das innere Niveau der Schwefelſäure, weil ſonſt durch Erwärmung der Glaswände und Berührung derſelben mit dem entwickelten Gaſe leicht eine Exploſion veranlaßt werden könnte. Es entwickelt ſich ein gelbes Gas, welches nicht über Queckſilber aufgefangen werden kann, weil es dadurch augenblicklich zerſetzt wird, auch nicht über Waſſer, weil es davon reichlich aufgelöſt wird. Umgiebt man aber das trockne Fläſchchen, worin man die Unterchlorſäure auffängt, mit einer Kältemiſchung, ſo verdichtet ſich darin eine rothe Flüſſigkeit, welche bei + 20° ſiedet. Die Unterchlorſäure explodirt, ſelbſt im liquiden Zuſtande, mit großer Heftigkeit. Waſſer löſt davon ſein zwanzigfaches Volum auf.

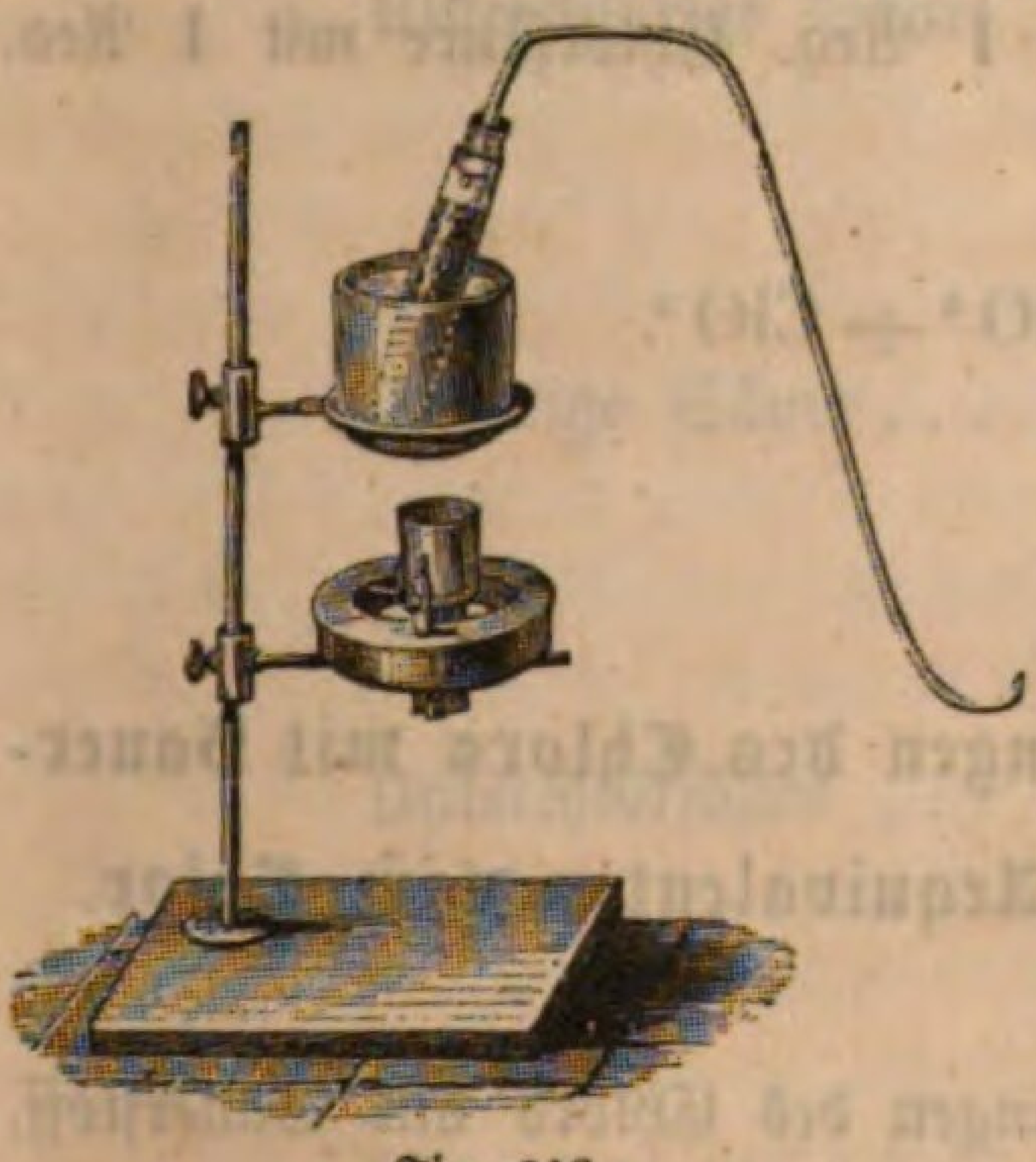


Fig. 216.

Die Analyſe der Unterchlorſäure läßt ſich auf ähnliche Weiſe, wie die der unterchlorigen Säure ausführen; daraus ergiebt ſich, daß ſie aus 1 Volum Chlor und 2 Volum Sauerſtoff beſteht, oder aus

1 Aeq.	Chlor	443,2	52,56
4 =	Sauerſtoff	400,0	47,44
1 =	Unterchlorſäure ...	843,2	100,00.

§ 179. Die Unterchlorſäure kann nicht als eine beſondere

Säure betrachtet werden; in Berührung mit Baſen bildet ſie ein chlorſaures und ein chlorigſaures Salz. Dieſe Verbindung iſt demnach als ein Analogon der Unterſalpeterſäure zu betrachten, d. h. als eine Verbindung von 1 Aeq. Chlorſäure mit 1 Aeq. chloriger Säure; es iſt nämlich

$$2ClO^4 = ClO^5 + ClO^3.$$

Recapitulation der Verbindungen des Chlors mit Sauerſtoff. — Feſtſtellung des Aequivalentes vom Chlor.

§ 180. Die fünf Verbindungen des Chlors mit Sauerſtoff, welche wir betrachtet haben, zeigen folgende Zuſammenſetzungen:

Unterchlorige Säure	Chlor	81,59
	Sauerſtoff	18,41
		100,00
Chlorige Säure	Chlor	59,63
	Sauerſtoff	40,37
		100,00
Unterchlorſäure	Chlor	52,56
	Sauerſtoff	47,44
		100,00
Chlorſäure	Chlor	47,00
	Sauerſtoff	53,00
		100,00
Ueberchlorſäure	Chlor	38,77
	Sauerſtoff	61,23
		100,00

Beziehen wir dieſe Zuſammenſetzung auf eine und dieſelbe Menge von 100 Chlor, ſo finden wir:

Unterchlorige Säure .	Chlor	100,00
	Sauerſtoff ..	22,56
		122,56
Chlorige Säure	Chlor	100,00
	Sauerſtoff ..	67,70
		167,70
Unterchlorſäure	Chlor	100,00
	Sauerſtoff ..	90,24
		190,24
Chlorſäure	Chlor	100,00
	Sauerſtoff ..	112,77
		212,77
Ueberchlorſäure.....	Chlor	100,00
	Sauerſtoff ..	157,93
		257,93

Die mit der nämlichen Menge von Chlor verbundenen Mengen von Sauerſtoff verhalten ſich alſo wie die Zahlen 1 : 3 : 4 : 5 : 7. Dieſe Zahlen ſind die einfachſten unter denen, welche die gleichen Verhältniſſe darſtellen können. Nehmen wir alſo an, die erſte Verbindung, die unterchlorige Säure beſteht aus 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Sauerſtoff, ſo ergiebt ſich der numeriſche Werth des Aequivalentes vom Chlor aus der Proportion:

$$18{,}41 : 81{,}59 = 100 : x, \text{ woraus } x = 443{,}2.$$

Dann ergeben ſich für die Sauerſtoffverbindungen des Chlors

folgende Formeln und folgende Zahlenwerthe für deren Aequivalente:

Unterchlorige Säure	ClO	543,2
Chlorige Säure ...	ClO^3	743,2
Unterchlorſäure	ClO^4	843,2
Chlorſäure	ClO^5	943,2
Ueberchlorſäure	ClO^7	1143,2

Bei der Beſtimmung der Gewichte von dieſen verſchiedenen Säuren, welche mit 1 Aeq. Baſis ein neutrales waſſerfreies Salz bilden, haben wir gefunden, daß

das Aequivalent der chlorigen Säure iſt ..	743,2
„ „ „ Chlorſäure	943,2
„ „ „ Ueberchlorſäure	1143,2

Wir ſehen alſo die oben aufgeſtellten Formeln für die 3 Verbindungen, chlorige Säure, Chlorſäure und Ueberchlorſäure, beſtätigt durch die Betrachtung der Zuſammenſetzung ihrer neutralen waſſerfreien Salze. Was die Formeln der unterchlorigen Säure und der Unterchlorſäure betrifft, ſo iſt es möglich, daß die der erſteren Cl^2O^2 und die der letzteren $Cl^2O^8 = (ClO^3 + ClO^5)$ geſchrieben werden muß. Man ſieht, wie bei dieſer Verdoppelung der Formel die Unterchlorſäure, wie eine Verbindung nach feſtem Verhältniß von chloriger Säure und Chlorſäure betrachtet werden kann.

Wir nehmen alſo die Zahl 443,2 als Aequivalent des Chlors an. Auch werden wir künftig ſehen, wie ſich bei der Annahme dieſes Aequivalentes für die zahlreichen Chlorverbindungen die möglichſt einfachen Formeln ergeben.

Wir ſehen oben, daß in der Chlorſäure 1 Vol. Chlor mit 2½ Vol. Sauerſtoff verbunden iſt, oder 2 Vol. Chlor mit 5 Vol. Sauerſtoff.

Die Ueberchlorſäure erwies ſich aus 1 Vol. Chlor und 3½

Vol. Sauerſtoff oder aus 2 Vol. Chlor und 7 Vol. Sauerſtoff beſtehend.

Da das Volum-Aequivalent des Sauerſtoffgaſes durch 1 Vol. deſſelben repräſentirt wird, ſo muß dann natürlich das Volum-Aequivalent des Chlorgaſes 2 Vol. entſprechen.

§ 181. Nach der Annahme (§ 88), daß alle einfachen Gaſe in dem gleichen Volum eine gleiche Anzahl Atome enthalten, können wir ſagen, daß in der Chlorſäure 2 At. Chlor mit 5 At. Sauerſtoff verbunden ſind; in der Ueberchlorſäure ſind 2 At. Chlor mit 7 At. Sauerſtoff verbunden.

Ein Aequivalent Chlor = 443,2 entſpricht alſo 2 Atomen, und das Atomgewicht des Chlors iſt 221,6.

Die Verbindungen des Chlors mit Sauerſtoff werden alſo nach der Atomentheorie folgende Formeln bekommen:

Unterchlorige Säure	Cl^2O	oder	ClO
Chlorige Säure ...	Cl^2O^3		ClO^3
Unterchlorſäure ...	Cl^2O^4		ClO^4
Chlorſäure	Cl^2O^5		ClO^5
Ueberchlorſäure ...	Cl^2O^7		ClO^7

Verbindung des Chlors mit Waſſerſtoff.

Chlorwaſſerſtoffſäure. HCl.

§ 182. Chlor und Waſſerſtoff verbinden ſich direkt mit einander; nähert man ein brennendes Hölzchen der Oeffnung einer kleinen Flaſche, worin ſich ein Gemenge beider Gaſe befindet, ſo geht die Verbindung derſelben unter Exploſion vor ſich. Auf dieſelbe Weiſe verbinden ſich die gemengten Gaſe, wenn man die Flaſche, die ſie enthält, den direkten Sonnenſtrahlen ausſetzt. Im

zerſtreuten Lichte verbinden ſich die beiden Gaſe zwar ebenfalls; aber die Verbindung geht langſam vor ſich, und erfordert um ſo längere Zeit, je weniger intenſiv das Licht iſt. In völliger Dunkelheit ſcheinen beide Gaſe keine Wirkung auf einander auszuüben. Wir ſehen hier, wie das Licht dieſelbe Wirkung hervorbringt wie die Wärme.

Die Verbindung der beiden Gaſe läßt ſich auch ſo ausführen, daß man die Verhältniſſe erkennen kann, nach denen ſie ſtatt findet. Man wählt hiezu einen Kolben und eine Flaſche aus, welche beide genau gleichen Rauminhalt beſitzen; der Hals des Kolbens wird mit Smirgel in den Hals der Flaſche eingeſchliffen, ſo daß jener in die letztere luftdicht einpaßt. Beide Gefäße werden ſorgfältig ausgetrocknet; die Flaſche wird mit Chlorgas (Fig. 217) und der Kolben mit Waſſerſtoffgas (Fig. 218) gefüllt; beide Gaſe müſſen völlig ausgetrocknet ſein. Der Kolben wird dann auf die Flaſche befeſtigt. Um nun die im Apparate (Fig. 219) enthaltenen gleichen Volume von Chlor und von Waſſerſtoffgas zu miſchen, kehrt man denſelben mehrmals um, das ſchwere Chlorgas ſinkt dann nieder, das leichte Waſſerſtoffgas ſteigt dagegen empor. Darauf überläßt man das Ganze in einem hellen Zimmer, doch geſchützt vor den direkten Sonnenſtrahlen der gegenſeitigen Einwirkung. Die grüne Farbe des Chlors verſchwindet raſch; wenn ſie dann kaum noch wahrzunehmen iſt, ſo ſetzt man den Apparat einige Minuten den Sonnenſtrahlen aus, wodurch die Verbindung vollendet wird, ohne daß man noch eine Exploſion zu befürchten hätte. Man nimmt darauf den Apparat unter Queckſilber auseinander, wo ſich nun zeigt, daß kein Gas herausdringt, daß aber auch kein Queckſilber in die Gefäße eindringt. Hieraus geht hervor, daß Waſſerſtoff und Chlor bei ihrer Vereinigung eine gasförmige Verbindung bilden, die bei gleichbleibendem Drucke daſſelbe Vol. beſitzt, welches die Gaſe vor ihrer Verbindung hatten. Die völlig ver-

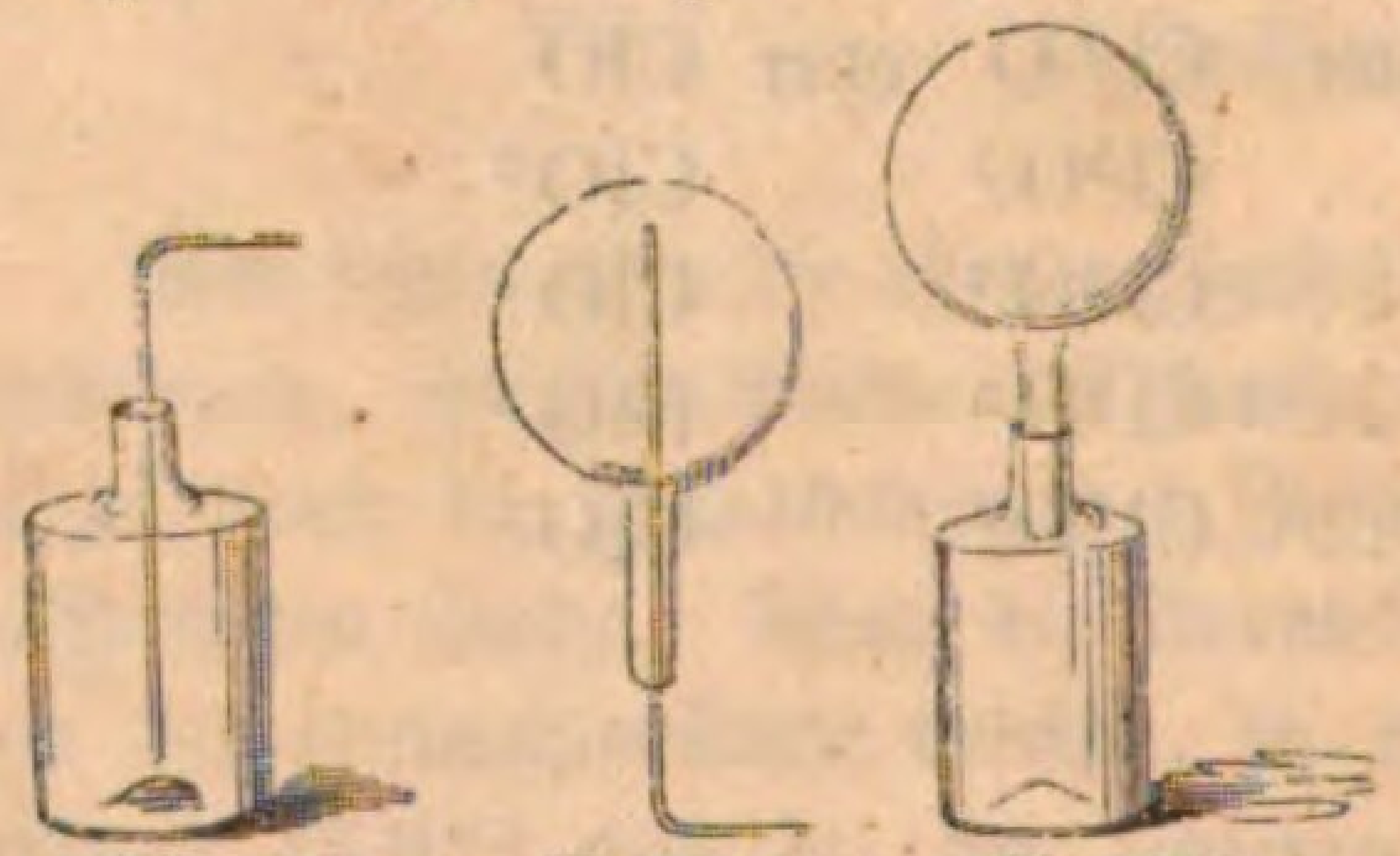


Fig. 217. Fig. 218. Fig. 219.

ſchwundene Farbe des Gaſes und die Unveränderlichkeit des Queck-ſilbers beweiſen, daß kein freies Chlorgas mehr vorhanden iſt. Daß aber auch kein Waſſerſtoffgas überſchüſſig vorhanden war und alſo frei zurückgeblieben iſt, erkennt man, ſobald man ein wenig Waſſer in den Apparat bringt, wo dann alles Gas vom Waſſer abſorbirt wird, und das Queckſilber den übrigen Raum-inhalt der Gefäße völlig erfüllt. Das hineingebrachte Waſſer iſt dabei ſehr ſauer geworden.

Dieſer Verſuch beweiſt, daß 1 Vol. Waſſerſtoffgas ſich mit 1 Vol. Chlorgas verbindet, wodurch 2 Vol. eines ſauren in Waſſer leicht löslichen Gaſes gebildet werden. Dies Gas iſt *Chlorwaſſerſtoffſäure* (Chlorwaſſerſtoffgas).

§ 183. Man bereitet das Chlorwaſſerſtoffgas, indem man Kochſalz oder Chlornatrium mit concentrirter Schwefelſäure be-handelt. Das in der Schwefelſäure enthaltene Waſſer geht dabei in die Zerſetzung mit ein.

Chlornatrium	Natrium			Natron	Schwefelſaures Natron.
	Chlor		Chlorwaſſerſtoffſäure.		
Concentrirte Schwefelſäure	Waſſer.	Waſſerſtoff			
		Sauerſtoff			
	Schwefelſäure				

Der Vorgang wird durch folgende Geichung ausgedrückt:

$$NaCl + SO^3 + HO = (NaO + SO^3) + HCl.$$

Man fängt das entwickelte Chlorwaſſerſtoffgas in einer wohl ausgetrockneten Glocke über Queckſilber auf.

Das Chlorwaſſerſtoffgas iſt farblos, es verbreitet an der Luft reichliche Nebel; in einer völlig trocknen Luft bilden ſich dieſe Nebel nicht. Die atmoſphäriſche Luft enthält ſtets eine gewiſſe Menge Waſſerdampf: das Chlorwaſſerſtoffgas verbindet ſich mit dieſem, wodurch dann eine Verbindung entſteht, die eine ſchwächere Tenſion beſitzt, als reines Waſſer, und ſich alſo in Form einer Wolke niederſchlägt. Das Chlorwaſſerſtoffgas iſt in Waſſer ſehr

leicht löslich. Bei einer Temperatur von 0° löſt Waſſer davon ſein 500faches Volum. Dieſe Auflöslichkeit nimmt mit ſteigender Temperatur ab; bei 20° löſt Waſſer nur noch etwa ſein 460faches Volum. Das Chlorwaſſerſtoffgas wird von Waſſer augenblicklich abſorbirt; um dies zu zeigen verfährt man, wie wir dies ſchon beim Ammoniak (§ 123) angegeben haben.

Die kalt geſättigte Löſung der Chlorwaſſerſtoffſäure hat eine Dichte von 1,21. Beim Erwärmen verliert dieſe Auflöſung zuerſt eine beträchtliche Menge Gas; doch hört dieſe Entwickelung bald auf und es deſtillirt dann eine ſaure Flüſſigkeit über, die bis zu Ende der Deſtillation eine conſtante Zuſammenſetzung zeigt; ihr Siedepunkt iſt 110°.

Eine geſättigte Löſung von Chlorwaſſerſtoffgas in Waſſer, die concentrirte Chlorwaſſerſtoffſäure, ſtößt ander Luft einen ſtarken weißen Rauch aus.

Unterwirft man eine ſehr verdünnte Chlorwaſſerſtoffſäure der Deſtillation, ſo deſtillirt anfangs mehr Waſſer als Säure über, die Flüſſigkeit in der Retorte concentrirt ſich, bis ſie die Zuſammenſetzung derjenigen Chlorwaſſerſtoffſäure erlangt hat, welche bei 110° ſiedet.

Die Auflöſung der Chlorwaſſerſtoffſäure in Waſſer iſt eines der in Laboratorien am häufigſten angewandten Reagentien. Um ſie zu bereiten bringt man in einen großen Kolben (Fig. 220) gleiche Theile Kochſalz und concentrirte Schwefelſäure, die man mit ⅓ ihres Gewichts Waſſer verdünnt hat. Dieſer Kolben ſteht mit der erſten tubulirten Flaſche A in Verbindung, dieſe dient als Waſchflaſche, um die kleinen Mengen von Schwefelſäure, welche durch das Gas mit fortgeriſſen ſind, zurückzuhalten. An dieſe erſte Flaſche reihen ſich zwei andere größere an, die zu drei Viertel mit Waſſer gefüllt werden. Die Gasleitungsröhren tauchen nur ſehr wenig in die Flüſſigkeit ein. Da mit dem wachſenden Gehalte der Flüſſigkeit an Säure auch deren Dichtigkeit wächſt, ſo ſind die oberen Schichten der Flüſſigkeit ſtets weniger geſättigt und abſorbiren deshalb das Gas ſehr ſchnell.

Man ſtellt die wäſſrige Chlorwaſſerſtoffſäure ſeltener in den Laboratorien ſelbſt dar; ſie wird meiſtens im Großen in Fabriken

bereitet, von wo ſie ſehr billig in den Handel kommt. Sie wird dort ebenfalls aus Kochſalz und Schwefelſäure dargeſtellt; ſtatt

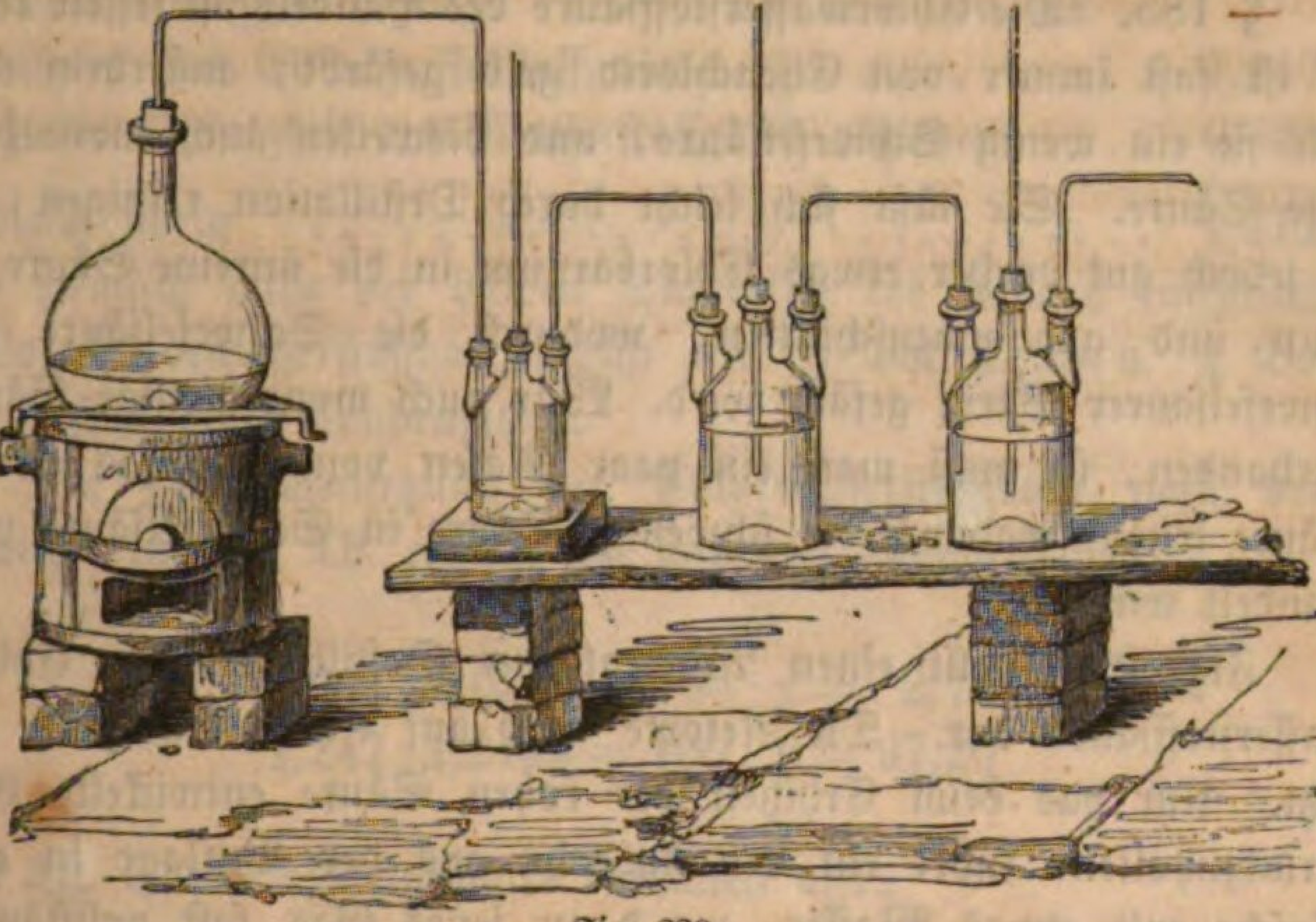


Fig. 220.

der Glasgefäße wendet man aber große gußeiſerne Cylinder an, welche horizontal in einem Ofen liegen, von denen dann das ſaure Gas in große zweihalſige halb mit Waſſer gefüllte irdene Ballons geleitet wird. Der hier angewandte Apparat hat übrigens die-

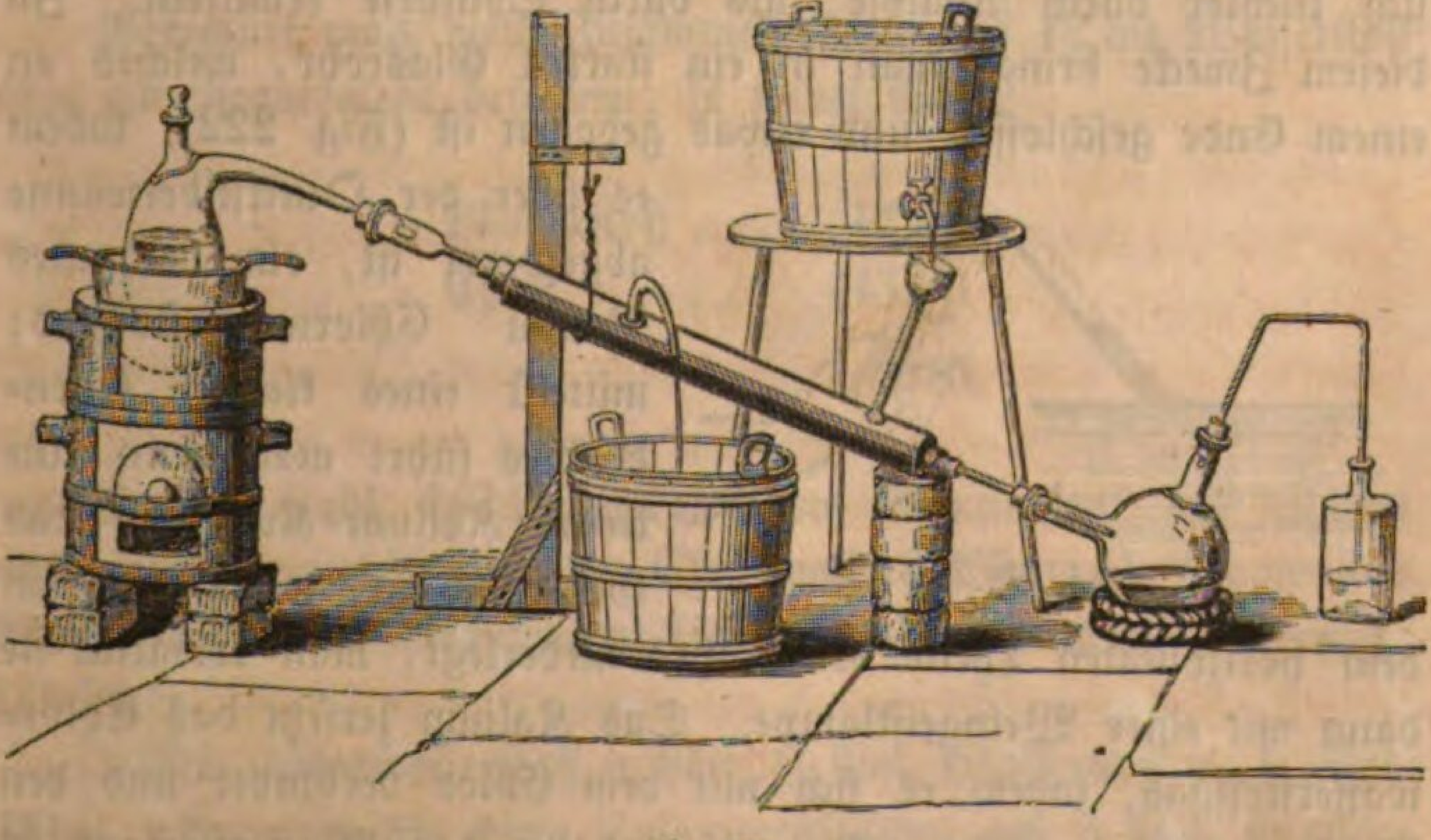


Fig. 221.

ſelbe Einrichtung, wie der bei Bereitung der Salpeterſäure ge-

bräuchliche, der oben in Fig. 171 und 172 (Seite 186 u. 187) dargeſtellt iſt.

§ 185. Die Chlorwaſſerſtoffſäure des Handels iſt ſelten rein, ſie iſt faſt immer von Eiſenchlorid gelb gefärbt; außerdem enthält ſie ein wenig Schwefelſäure, und bisweilen auch monothionige Säure. Sie läßt ſich leicht durch Deſtillation reinigen; es iſt jedoch gut vorher etwas Chlorbaryum in die unreine Säure zu thun und gut umzuſchütteln, wodurch die Schwefelſäure als ſchwefelſaurer Baryt gefällt wird. War auch monothionige Säure vorhanden, ſo muß man ein paar Blaſen von Chlorgas in die Säure leiten, wodurch die ſchweflige Säure in Schwefelſäure verwandelt wird.

Fig. 221 ſtellt einen Apparat zur Deſtillation der Chlorwaſſerſtoffſäure dar. Die Retorte wird auf einem Sandbade erhitzt. Um das beim Erhitzen der rohen Säure entwickelte Gas zurückzuhalten, führt ein Leitungsrohr aus der Vorlage in eine Flaſche mit etwas Waſſer, wo dann jenes Gas faſt vollſtändig zurückgehalten wird.

Die Auflöſung der reinen Chlorwaſſerſtoffſäure iſt vollkommen farblos.

§ 186. Die Zuſammenſetzung des Chlorwaſſerſtoffgaſes läßt ſich leichter durch Analyſe, als durch Syntheſe ermitteln. Zu dieſem Zwecke bringt man in ein ſtarkes Glasrohr, welches an einem Ende geſchloſſen und etwas gebogen iſt (Fig. 222), indem es über der Queckſilberwanne abgeſperrt iſt, ein bekanntes Volum Chlorwaſſerſtoffgas; mittelſt eines kleinen Eiſendrahtes führt man dann eine kleine Kalium-Kugel in das Glasrohr ein, wo man ſie in

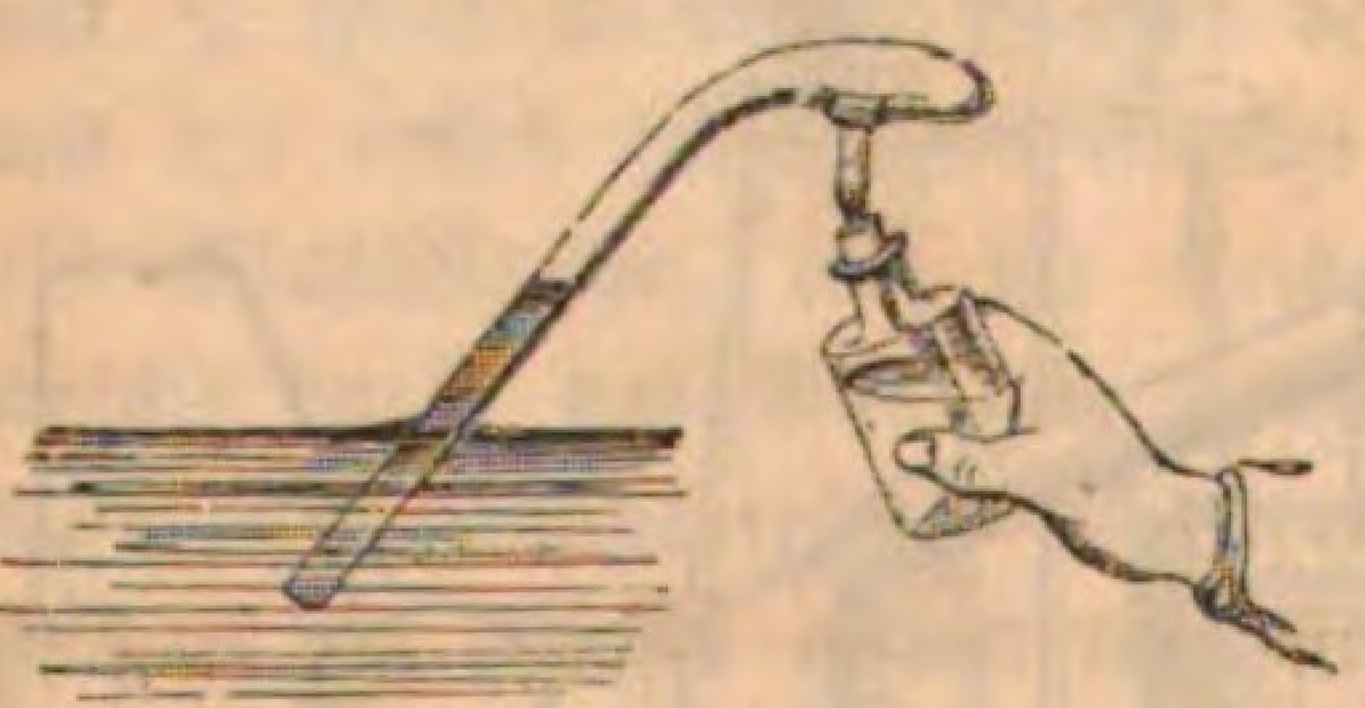


Fig. 222.

dem horizontalen Theile des Rohrs niederlegt; man erwärmt ſie dann mit einer Weingeiſtlampe. Das Kalium zerſetzt das Chlorwaſſerſtoffgas, indem es ſich mit dem Chlor verbindet und den Waſſerſtoff frei macht. Man läßt dann das Waſſerſtoffgas in das getheilte Glasrohr zurücktreten, welches zur Meſſung des

Chlorwaſſerſtoffgaſes gedient hat; es zeigt ſich dann, daß das Volum des rückſtändigen Waſſerſtoffgaſes die Hälfte vom anfänglichen Chlorwaſſerſtoffgas beträgt. Wenn wir nun von der

Dichtigkeit des Chlorwaſſerſtoffgaſes	1,2474
die halbe Dichtigkeit des Waſſerſtoffgaſes abziehen	0,0345
ſo bleibt übrig	1,2129

was ziemlich nahe der halben Dichtigkeit des Chlors entſpricht; 1 Vol. Chlorwaſſerſtoffgas enthält alſo ½ Vol. Chlor u. ½ Vol. Waſſerſtoff ohne Condenſation.

Die Zuſammenſetzung der Chlorwaſſerſtoffſäure nach dem Gewichte in 100 Th. ergiebt ſich aus den Proportionen:

$$1,247 : 0,0345 = 100 : x = 2,74$$
$$1,247 : 1,2129 = 100 : y = 97,26$$

100 Th. Chlorwaſſerſtoffſäure enthalten alſo:

Waſſerſtoff	2,74
Chlor	97,26
	100,00.

Berechnet man dieſe Zuſammenſetzung auf 12,50 Waſſerſtoff oder ein Aequivalent deſſelben, ſo findet man:

Waſſerſtoff . . .	12,50
Chlor	443,20
	455,70.

Da die Zahl 443,20 gerade dem Aequivalent des Chlors entſpricht, ſo enthält alſo die Chlorwaſſerſtoffſäure 1 Aequivalent Waſſerſtoff und 1 Aequivalent Chlor und ihr Aequivalent wiegt: 455,70.

1 Vol. Chlorwaſſerſtoff enthält ½ Vol. Waſſerſtoff u. ½ Vol. Chlor. Beziehen wir dieſe Zuſammenſetzung auf 2 Vol. Waſſerſtoff, ſo ergiebt ſich, daß 4 Vol. Chlorwaſſerſtoffgas 2 Vol.

Waſſerſtoffgas und 2 Vol. Chlorgas enthalten. Das Volum-Aeq. des Chlors entſpricht alſo 2 Vol.; und ebenſo das des Waſſerſtoffs, während das der Chlorwaſſerſtoffſäure 4 Vol. entſpricht.

Wir haben geſehen (§ 124), daß ſich 1 Vol. Ammoniakgas mit 1 Vol. Chlorwaſſerſtoff zu Chlorwaſſerſtoff-Ammoniak (Chlorammonium) verbindet; folglich verbinden ſich 4 Vol. oder 1 Aeq. Ammoniak mit 4 Vol. oder 1 Aequivalent Chlorwaſſerſtoffſäure. Die Formel des Chlorwaſſerſtoff-Ammoniaks iſt alſo:

$$(NH^3 + HCl).$$

Wir kennen nur die eine Verbindung von Chlor mit Waſſerſtoff.

Verbindungen des Chlors mit Schwefel.

§ 187. Chlor und Schwefel verbinden ſich mit einander in mehreren Verhältniſſen; einige dieſer Verbindungen hat man nur in Verbindung mit andern Chlorüren erhalten. Hier wollen wir nur die beiden Verbindungen betrachten, welche man iſolirt erhalten hat. Die erſte, das Schwefelchlorür, hat die Formel ClS^2; ſie entſpricht weder einer bekannten Sauerſtoffverbindung des Chlors, worin Chlor als elektropoſitives Element aufträte, noch einer Sauerſtoffverbindung des Schwefels, worin dieſer als elektropoſitiver Beſtandtheil aufträte.

Die zweite Verbindung, das Schwefelchlorid, hat die Formel ClS; ſie entſpricht der unterchlorigen Säure, oder auch der dithionigen Säure.

Das Schwefelchlorür ClS^2 erhält man, wenn bei der Verbindung von Schwefel und Chlor jener im Ueberſchuß vorhanden iſt; das Schwefelchlorid entſteht, wenn Chlor im Ueberſchuß vorhanden iſt.

Der hiebei angewandte Apparat iſt in Fig. 223 dargeſtellt:

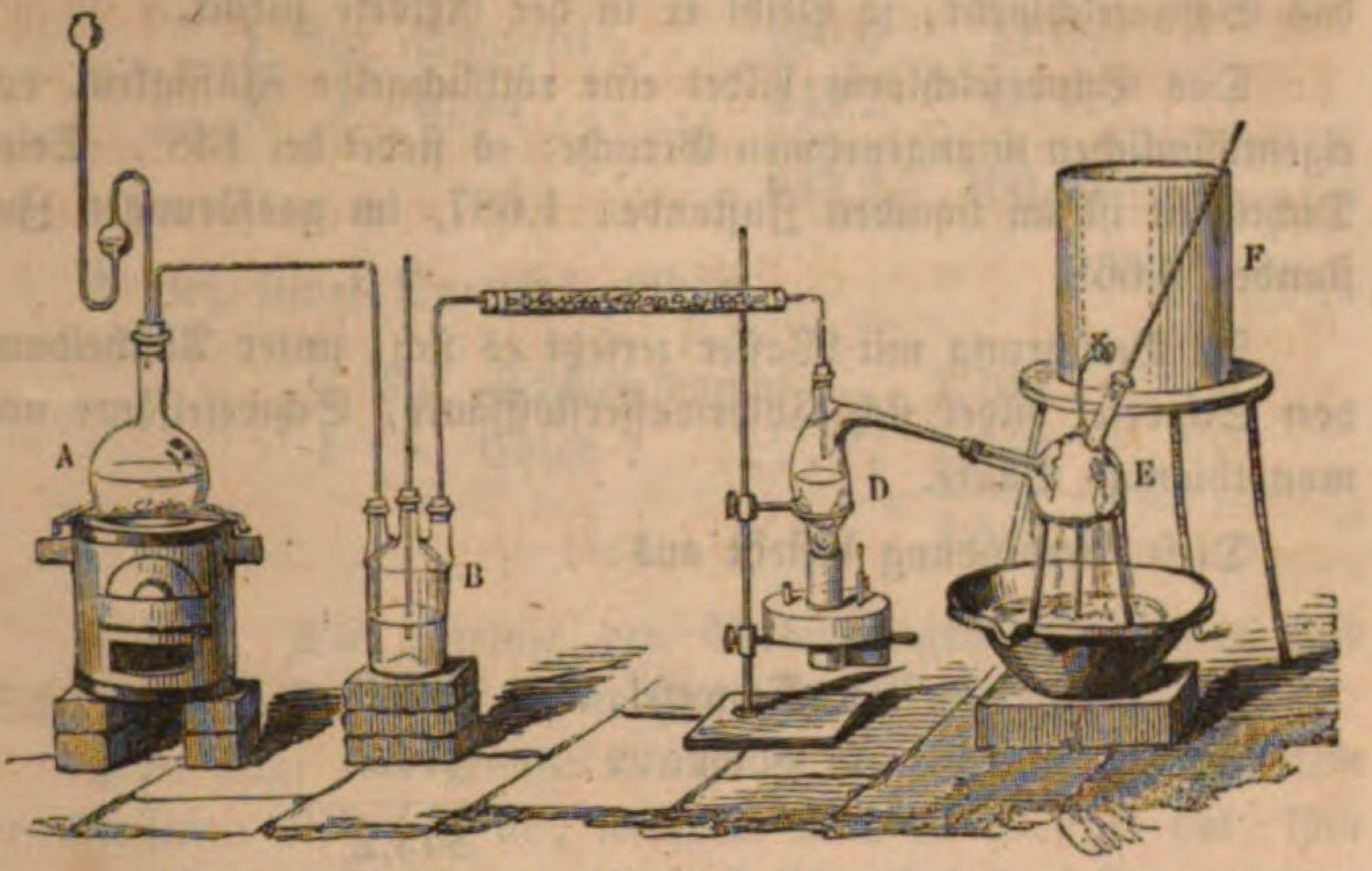


Fig. 223.

Aus dem Kolben A entwickelt man Chlorgas, indem man Chlorwaſſerſtoffſäure durch Manganſuperoxyd zerſetzt; in der dreihalſigen Flaſche B, die Waſſer enthält, wird das Gas gewaſchen und dann durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet, um es zu trocknen.

Die tubulirte Retorte D enthält eine gewiſſe Menge Schwefel; ihr Hals mündet in eine tubulirte Vorlage E, welche durch einen Strahl von kaltem Waſſer, der aus dem Behälter F kommt, kalt gehalten wird.

Man läßt die Chlor-Entwickelung langſam beginnen, während die Retorte mit dem Schwefel bis über 100° erwärmt wird. Die das Chlorgas zuleitende Röhre mündet dicht über der Oberfläche des Schwefels; da es ſich dort mit einem Ueberſchuß von Schwefelgas in Berührung findet, ſo bildet ſich nur Schwefelchlorür ClS^2. Sowie es ſich bildet deſtillirt es auch über. Man ſetzt die Operation ſo lange fort, bis faſt aller Schwefel aus der Retorte verſchwunden iſt. Das in der Vorlage aufgeſammelte Schwefelchlorür enthält überſchüſſigen Schwefel, welcher dampfförmig mit fortgeführt wurde; man befreit es hievon leicht durch eine neue

Deſtillation. Da der Schwefel viel weniger leicht flüchtig iſt, als das Schwefelchlorür, ſo bleibt er in der Retorte zurück.

Das Schwefelchlorür bildet eine röthlichgelbe Flüſſigkeit, von eigenthümlichen unangenehmen Geruche; es ſiedet bei 138°. Seine Dichtigkeit iſt im liquiden Zuſtande: 1,687, im gasförmigen Zuſtande: 4,668.

In Berührung mit Waſſer zerſetzt es ſich; unter Abſcheidung von Schwefel bildet ſich Chlorwaſſerſtoffſäure, Schwefelſäure und monothionige Säure.

Dieſe Verbindung beſteht aus:

2 Aeq. Schwefel....	400,0
1 „ Chlor......	443,2
	843,2.

1 Vol. dieſes Körpers im Gaszuſtande beſteht aus:

1 Vol. Chlor...........	2,440
⅓ Vol. Schwefel $= \frac{6,654}{3}$ ...	2,218
Berechnete Dichtigkeit = ..	4,658.

Die Dichtigkeit, welche hier auf theoretiſchem Wege gefunden iſt, nähert ſich wirklich ſehr der Zahl 4,668, welche der Verſuch ergeben hat.

Leitet man in Schwefelchlorür Chlorgas bis zur Sättigung, ſo abſorbirt jenes eine große Menge von dieſem und giebt endlich eine tiefdunkelrothe Flüſſigkeit, welche dann auf dieſelbe Menge Schwefel, doppelt ſoviel Chlor enthält, als das Schwefelchlorür. Beim Erwärmen entwickelt dieſe Subſtanz zuerſt Chlorgas, was im Ueberſchuſſe aufgelöſt war; aber bald wird das Sieden conſtant bei 64°. Es deſtillirt dann das Schwefelchlorid. Im liquiden Zuſtande hat es eine Dichtigkeit von 1,620, im gasförmigen iſt ſie 3,549

Seine Zuſammenſetzung iſt

1 Aeq.	Schwefel	200,0	31,09
1 =	Chlor	443,2	68,91
		643,2	100,00.

1 Vol. ſeines Dampfes enthält

1/6 Vol.	Schwefeldampf ...	1,109
1 =	Chlor	2,440
		3,549.

§ 188. Die Analyſe der Verbindungen von Chlor und Schwefel läßt ſich leicht auf folgende Weiſe ausführen:

Man wägt eine gewiſſe Menge p der Verbindung in einem verſchloſſenen Röhrchen ab, nachdem man es geöffnet hat, läßt man es in eine Flaſche von etwa 1 Liter Inhalt fallen, die zur Hälfte mit Waſſer gefüllt iſt; man verſchließt die Flaſche dann und ſchüttelt ſie gut um. Der Chlorſchwefel zerſetzt ſich, unter Abſcheidung von Schwefel bildet ſich Chlorwaſſerſtoffſäure, Schwefelſäure und monothionige Säure; man filtrirt den Schwefel ſorgfältig ab, ſo daß man nichts von der Flüſſigkeit verliert; dieſer ſetzt man ſo lange ſalpeterſaures Silberoxyd zu, als dadurch noch ein Niederſchlag entſteht. Man ſammelt das gefällte Chlorſilber auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt es. Sein Gewicht ſei P. Wenn wir ſeine Zuſammenſetzung kennen, ſo wiſſen wir danach, daß die darin enthaltene Menge Chlor = p′ iſt; es ergiebt ſich daraus, daß in einem Gewichte p von Chlorſchwefel p′ Chlor und folglich p—p′ Schwefel enthalten iſt.

Verbindung des Chlors mit Stickſtoff.

Chlorſtickſtoff. NCl^3.

§ 189. Dieſe Verbindung entſteht, wenn man Chlorgas in eine Auflöſung von Chlorwaſſerſtoff-Ammoniak oder durch irgend

ein anderes Ammoniakſalz leitet. Die Löſung färbt ſich dann gelb, und bald darauf bilden ſich ölartige gelbe Tropfen, welche in der Flaſche zu Boden ſinken. Eine Temperatur von 25—30° begünſtigt die Bildung dieſer Verbindung. Der Bildungsproceß wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(NH^3 + HCl) + 6Cl = 4HCl + NCl^3.$$

Jede Operation mit dieſen ölartigen Tropfen iſt mit der größten Gefahr verbunden, weil ſie ſich bisweilen ganz von ſelbſt unter ſo heftiger Exploſion zerſetzen, daß dadurch ſehr bedeutende Unglücksfälle herbeigeführt werden können. Man hat deshalb wohl darauf zu achten, unter welchen Umſtänden dieſe Verbindung entſtehen kann; nicht ſowohl um ſie erhalten, als vielmehr um ihre zufällige Bildung zu vermeiden.

Der Chlorſtickſtoff ſtellt eine orangegelbe Flüſſigkeit dar; deren Dichtigkeit 1,653 iſt. Unter einem Drucke, der geringer iſt als der der Atmoſphäre, läßt er ſich unverändert deſtilliren; ſobald aber ſein Dampf eine Temperatur von 100° erreicht, explodirt er mit furchtbarer Heftigkeit.

Chlorſtickſtoff explodirt ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn er mit gewiſſen Körpern in Berührung kommt, vorzüglich mit Phosphor, fetten Oelen, Terpenthinöl. Seine Formel iſt NCl^3, ſie entſpricht der des Ammoniaks NH^3.

Königswaſſer.

§ 190. Unter Königswaſſer verſteht man eine Miſchung von Chlorwaſſerſtoff- und Salpeterſäure. Die Alchimiſten wählten dieſen Namen, weil dieſe Miſchung das Gold, den König der Metalle, aufzulöſen vermag.

Wenn man Chlorwaſſerſtoffſäure und Salpeterſäure miſcht und dann erwärmt, ſo färbt ſich die Flüſſigkeit gelb, wobei ſich der Geruch nach Chlor und ſalpetriger Säure entwickelt; bringt

man ſie zum Sieden, ſo entwickeln ſich beide Gaſe ſehr reichlich, ſo lange bis eine von den gemiſchten Säuren völlig verſchwunden iſt. Die Zerſetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$NO^5 + 2HCl = NO^3 + 2HO + 2Cl.$$

Taucht man ein Metall in dieſe Flüſſigkeit, ſo wird es ſchnell als Chlormetall aufgelöſt, ſo wie dies in einer concentrirten Auflöſung von Chlor ſtatt finden würde. Das Metall tritt nämlich mit dem Chlor in Berührung, im Moment, wo dies frei wird, alſo unter Umſtänden, wo die Verbindung am leichteſten ſtatt findet.

Das Königswaſſer wirkt auch wie ein ſehr kräftiges Oxydationsmittel; ſo verwandelt es Schwefel viel ſchneller in Schwefelſäure als Salpeterſäure allein. Dies rührt theils von der Gegenwart der ſalpetrigen Säure her, welche gemiſcht mit Salpeterſäure viel kräftiger oxydirt, als reine Salpeterſäure, theils davon, daß das Chlor ſelbſt bei Gegenwart von Waſſer oxydirend wirkt, indem es Chlorwaſſerſtoffſäure bildet, und dann den Sauerſtoff im Moment des Freiwerdens darbietet.

Brom.

Aequivalent: Br = 978,3.

§ 191. Das Brom*) iſt bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüſſig, von ſehr tief braunrother Farbe, in dicken Schichten

*) Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen vom Waſſer des Mittelländiſchen Meeres entdeckt.

ſchwarz erſcheinend, in dünnen Schichten bei durchfallendem Lichte röthlichgelb. Bei — 20° erſtarrt das Brom zu einer kryſtalliniſchen blättrigen Maſſe von grauer Farbe. Ein Tropfen Brom in eine leere Flaſche geſchüttet, verflüchtigt ſich darin raſch und erfüllt die Flaſche mit braunrothem Dampfe.

Seine Dichtigkeit iſt im liquiden Zuſtande 2,97, im gasförmigen 5,39.

Das Brom hat einen eigenthümlichen, ſehr unangenehmen Geruch, wovon es ſeinen Namen erhalten hat (von βρῶμος, Geſtank). Es wirkt, wie das Chlor, auf den thieriſchen Organismus wie ein Gift, und greift die Reſpirationsorgane ſehr heftig an.

Das Brom hat in allen ſeinen Verbindungen die größte Analogie mit dem Chlor, es zeigt jedoch minder kräftige Verwandtſchaften als dieſes, ſo daß das Brom aus ſeinen Verbindungen durch das Chlor ausgetrieben werden kann. Organiſche färbende Subſtanzen werden vom Brom ebenſo zerſtört, wie vom Chlor.

Läßt man das Brom bei 0° mit Waſſer in Berührung, ſo verbindet es ſich mit einer gewiſſen Menge deſſelben, und bildet ein kryſtalliſirtes rothbraunes Hydrat; welches beſtändiger iſt als das Chlorhydrat; es wird erſt bei 15—20° zerſetzt.

Das Brom kann aus Bromnatrium auf dieſelbe Weiſe dargeſtellt werden, wie das Chlor aus Chlornatrium. Man braucht nur ein Gemiſch von Bromnatrium, Manganſuperoxyd und Schwefelſäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Waſſer verdünnt iſt, zu erwärmen. Man bringt dies Gemiſch durch den Tubulus t in eine tubulirte Retorte (Fig. 224). Der Hals der Retorte wird mittelſt eines Korkes in einen Vorſtoß B befeſtigt und letzterer mündet in eine Vorlage C, welche mittelſt eines Strahles von ſehr kaltem Waſſer oder noch beſſer durch Umgebung mit Eis gut abgekühlt wird. Man erwärmt die Retorte im Waſſerbade, indem man ſie in einen Keſſel mit Waſſer ſtellt, welches auf einem Ofen erwärmt wird. Der Vorgang iſt dann genau derſelbe wie beim Chlor; ſchwefelſaures Natron und Manganoxydul bleiben in der Retorte; das überdeſtillirte Brom verdichtet ſich in

der kalten Vorlage. Später werden wir ſehen, wie man das Brom in den Fabriken darſtellt.

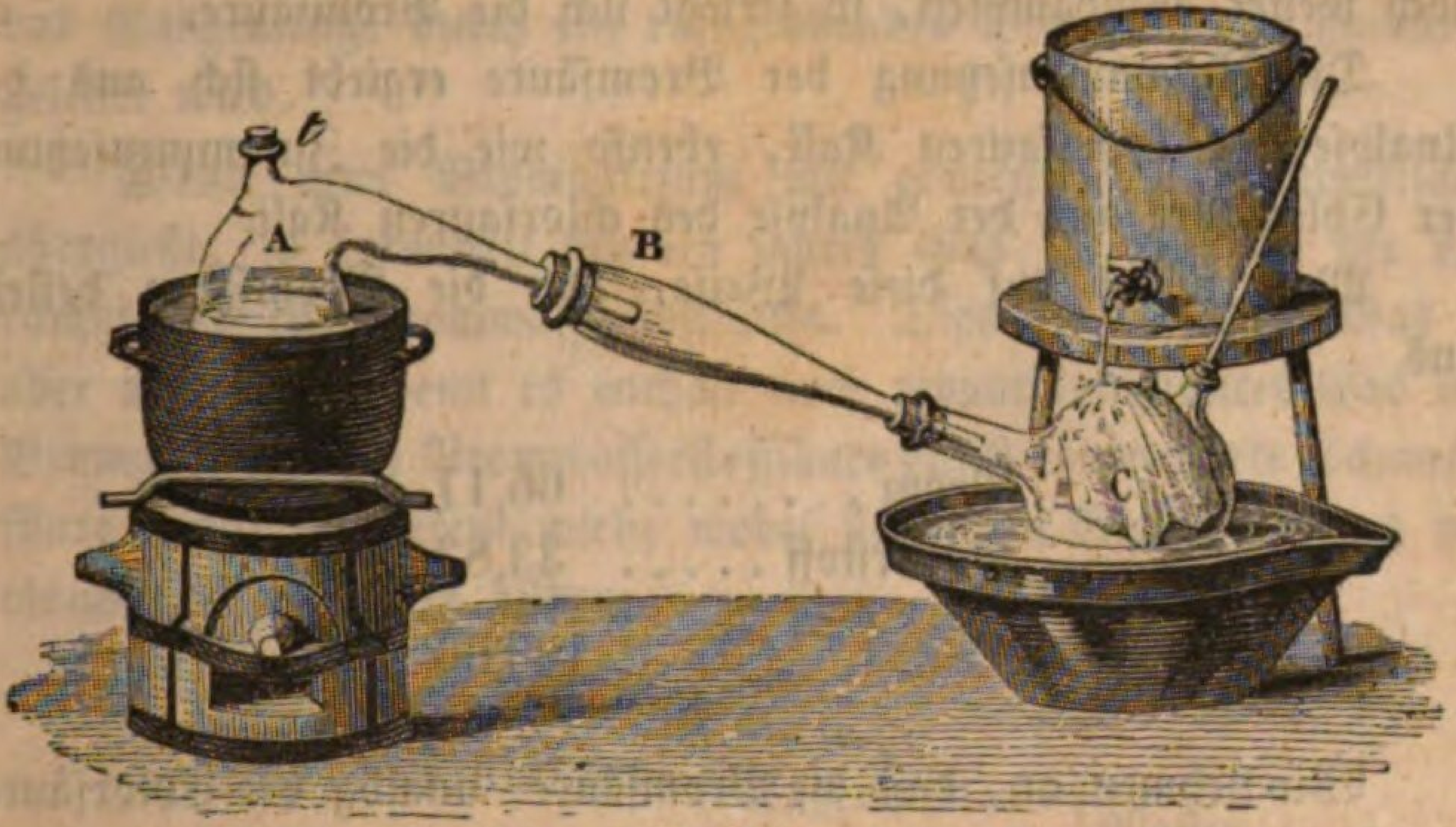


Fig. 224.

Der bisher zu hohe Preis des Broms hat ſeine techniſche Anwendung noch nicht geſtattet.

Verbindungen des Broms mit Sauerſtoff.

Bromſäure. BrO^5

§ 192. Die Bromſäure wird aus bromſaurem Kali dargeſtellt.

Man bereitet das bromſaure Kali auf die Weiſe, daß man Brom tropfenweiſe in eine concentrirte Kalilöſung fallen läßt, bis das zuletzt hinzugeſetzte Brom ſich nicht mehr auflöſt in der Flüſſigkeit. Man läßt dann die Auflöſung einige Zeit ſieden, worauf ſich beim Erkalten das bromſaure Kali in kleinen Kryſtallen abſetzt. Aus dieſem Salze ſtellt man die Bromſäure ebenſo dar, wie die Chlorſäure aus dem chlorſauren Kali.

Die verdünnte Auflöſung der Bromſäure läßt ſich in gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke eindampfen; verſucht man aber dann noch weiter abzudampfen, ſo zerſetzt ſich die Bromſäure.

Die Zuſammenſetzung der Bromſäure ergiebt ſich aus der Analyſe des bromſauren Kali, ebenſo wie die Zuſammenſetzung der Chlorſäure aus der Analyſe des chlorſauren Kali.

Man findet auf dieſe Weiſe, daß die Bromſäure beſteht aus

Brom	66,17
Sauerſtoff	33,83
	100,00.

Wir nehmen an, daß die Bromſäure, analog der Chlorſäure, die Formel BrO_5 hat; dann ergiebt ſich als ihre Zuſammenſetzung:

1	Aeq.	Brom	978,30
5	=	Sauerſtoff	500,00
1	=	Bromſäure	1478,30.

Das Brom bildet wahrſcheinlich noch mehrere Verbindungen mit Sauerſtoff, die indeſſen bisher nicht unterſucht ſind.

Verbindung des Broms mit Waſſerſtoff.

Bromwaſſerſtoffſäure. HBr.

§ 193. Brom verbindet ſich mit Waſſerſtoff viel ſchwieriger als Chlor. So entzündet ſich ein Gemenge von Waſſerſtoffgas und Bromgas nicht, wenn man ein brennendes Hölzchen daran

hält, auch die direkten Sonnenſtrahlen vermögen nicht eine Verbindung hervorzurufen; dagegen tritt eine Verbindung ein, wenn das Gasgemenge durch ein rothglühendes Porcellanrohr hindurchgeleitet wird.

Wenn man Bromnatrium mit concentrirter Schwefelſäure übergießt, ſo entwickelt ſich ein ſaures Gas, welches an der Luft raucht, es iſt Bromwaſſerſtoffſäure. Dies ſo erhaltene Gas iſt aber nicht rein, denn es enthält noch monothionigſaures Gas und Bromgas, weil die Bromwaſſerſtoffſäure durch concentrirte Schwefelſäure theilweiſe zerſetzt wird; wobei ſich dann Waſſer, Brom und monothionige Säure bilden.

Bromwaſſerſtoffſäure .	Brom.	
	Waſſerſtoff. . . .	Waſſer.
Schwefelſäure.	Sauerſtoff	Waſſer.
	Monothionige Säure.	

$$HBr + SO^3 = SO^2 + HO + Br.$$

Reine Bromwaſſerſtoffſäure oder reines Bromwaſſerſtoffgas erhält man bei der Zerſetzung von Phosphorbromür mit wenig Waſſer.

Phosphorbromür	Brom		Bromwaſſerſtoffſ.
	Phosphor . . .	Phosphorige Säure.	
Waſſer	Sauerſtoff . .	Phosphorige Säure.	
	Waſſerſtoff		Bromwaſſerſtoffſ.

Folgende Gleichung drückt den dabei ſtattfindenden Vorgang aus:

$$PBr^3 + 3HO = PO^3 + 3HBr$$

Zu dieſem Verſuche bedient man ſich des in Fig. 225 dargeſtellten Apparates, welcher aus einem mehrmals gebogenen, an beiden Enden offenen Rohr abcde beſteht.

In d bringt man einige kleine Stücke Phosphor, den Schenkel de füllt man mit kleinen Stücken feuchten Glaſes. Durch die Oeffnung a ſchüttet man das Brom ein, welches ſich in b ſammelt.

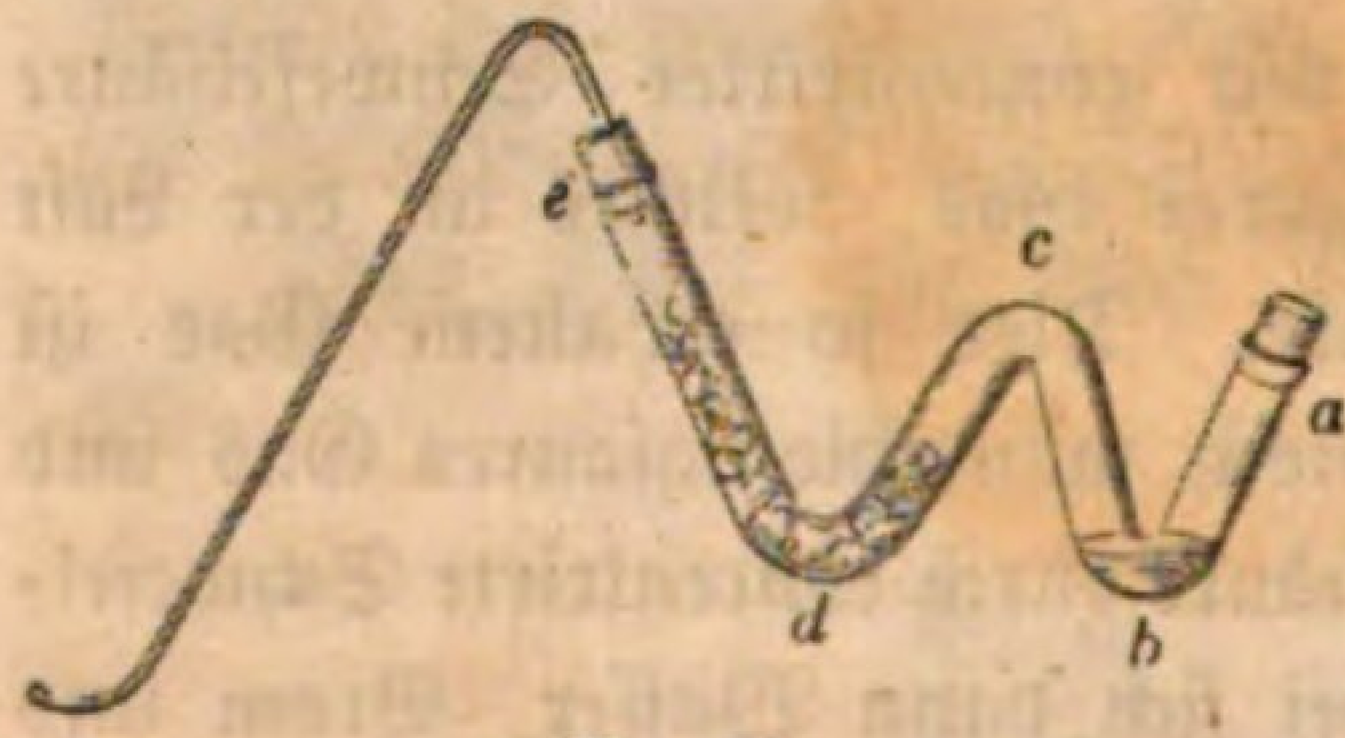


Fig. 225.

Man erwärmt die Biegung bei b mit einer einzigen Kohle, die man mehr oder weniger nähert. Das Brom verdampft, kommt mit dem Phosphor in Berührung, bildet Phosphorbromür; dieſes zerlegt ſich, in Berührung mit Waſſer, unmittelbar, bildet phosphorige Säure, welche im Rohr zurückbleibt, und Bromwaſſerſtoffgas, was ſich entwickelt und über Queckſilber aufgefangen werden kann. Man darf aber nur ſehr wenig Waſſer in das Rohr bringen, weil ſonſt alle Bromwaſſerſtoffſäure vom Waſſer gelöſt werden würde.

Die Bromwaſſerſtoffſäure iſt ein farbloſes, ſaures Gas, welches an der Luft raucht; ihre Dichtigkeit iſt 2,731. Sie wird durch Chlor zerſetzt, indem dieſes ſich mit dem Waſſerſtoff zu Chlorwaſſerſtoffſäure verbindet, und das Brom als ein braunes Gas frei abſcheidet. Wendet man hiebei überſchüſſiges Chlor an, ſo bildet ſich Chlorbrom. Die Bromwaſſerſtoffſäure iſt in Waſſer äußerſt leicht löslich; eine concentrirte Löſung derſelben raucht ſtark an der Luft.

§ 194. Die Analyſe der Bromwaſſerſtoffſäure läßt ſich ebenſo ausführen, wie die der Chlorwaſſerſtoffſäure, nämlich durch Zerſetzung eines bekannten Volums von Bromwaſſerſtoffſäure mit Kalium in einem ſtarken gebogenen Glasrohr. Man findet dadurch, daß 1 Vol. Bromwaſſerſtoffſäure ½ Vol. Waſſerſtoff enthält. Wenn man nun von der

Dichtigkeit des Bromwaſſerſtoffgaſes	2,7310
die halbe Dichtigkeit des Waſſerſtoffgaſes abzieht	0,0345
ſo bleibt übrig	2,6965

dieſe letzte Zahl ſtimmt mit der durch den Verſuch gefundenen halben Dichtigkeit des Bromgaſes 2,695 ſo nahe überein, daß

wir daraus ſchließen können, 1 Vol. Bromwaſſerſtoffſäure beſteht, analog der Chlorwaſſerſtoffſäure, aus ½ Vol. Waſſerſtoff und ½ Vol. Bromdampf. Dem Gewichte nach enthält ſie:

1 Aeq.	Waſſerſtoff	12,50	1,26
1 „	Brom	978,30	98,74
1 „	Bromwaſſerſtoffſäure	990,80	100,00.

Als Aequivalent des Broms nehmen wir alſo die Zahl 978,30 an; und als das der Bromwaſſerſtoffſäure 990,80. Das Volum-Aequivalent der Säure wird durch 4 Volume repräſentirt.

Jod.

Jodum.

Aequivalent: J = 1578,2

§ 195. Das Jod*) iſt bei gewöhnlicher Temperatur feſt und bildet dunkelgraue ſtark metallglänzende Blättchen. Es ſchmilzt bei 107° zu einer dunkelbraunen faſt ſchwarzen Flüſſigkeit. Es ſiedet bei 180° unter Bildung ſehr intenſiv violett gefärbter Dämpfe; aber ſchon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt das Jod eine beträchtliche Menge Gas, die bei 50—60° ſehr bedeutend wird, die Farbe deſſelben erſcheint dann ſchön violett ins

*) Das Jod wurde 1812 von Courtois entdeckt; durch Gay-Luſſac's Unterſuchungen wurden ſeine Eigenſchaften bekannt.

Purpurrothe. Von der Farbe dieſer Dämpfe hat das Jod ſeinen Namen erhalten (von ἰώδης, veilchenfarbig). Der Joddampf beſitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem des Chlors Aehnlichkeit hat.

Das Jod kryſtalliſirt ſehr leicht. In Flaſchen, worin man Jod längere Zeit aufbewahrt hat, findet man oft am oberen Theil der Wände völlig regelmäßige Kryſtalle durch Sublimation ausgebildet. Auch aus Auflöſungen ſcheidet ſich das Jod leicht kryſtalliſirt aus; bei der Jodwaſſerſtoffſäure werden wir davon einen Beweis finden.

Waſſer löſt nur ſehr wenig Jod auf, ungefähr $\frac{1}{7000}$; es färbt ſich dadurch gelb, und enthält in dieſer Auflöſung das Jod wahrſcheinlich als Hydrat. Enthält das Waſſer gewiſſe Subſtanzen gelöſt, wie vorzüglich Jodmetalle oder Jodwaſſerſtoffſäure, ſo löſt es Jod viel reichlicher auf; es färbt ſich dann dunkelbraun.

Die Dichtigkeit des Jods iſt im feſten Zuſtande 4,95, im gasförmigen 8,716.

Das Jod zeigt in ſeinen Verbindungen große Analogie mit dem Chlor und Brom; ſeine Verwandtſchaften ſind aber ſchwächer. Die meiſten organiſchen Subſtanzen werden durch das Jod nicht zerſtört, und die meiſten Pflanzenfarben widerſtehen der Wirkung ſeiner Löſung. Indeſſen verbindet es ſich mit ſehr vielen organiſchen Subſtanzen, und ertheilt ihnen dabei beſondere Farben. Die Haut färbt es braun, dieſe Flecken verſchwinden aber bald wieder.

Die bemerkenswertheſte Färbung ſolcher Art iſt die, welche Jod der Stärke ertheilt; eine äußerſt geringe Menge Jod genügt, um eine beträchtliche Menge von Stärke ſehr intenſiv blau zu färben, ſo daß man ſich dieſer Eigenſchaft des Jods bedient, um über die Anweſenheit des Jods in Flüſſigkeiten zu entſcheiden, wäre es darin auch in ſehr geringer Menge enthalten; ein Gehalt von $\frac{1}{100000}$ Jod in der Auflöſung läßt ſich auf dieſe Weiſe noch nachweiſen. Man wendet die Stärke hiebei entweder als Stärkekleiſter, oder als flüſſige Löſung an, die man mit kochendem Waſſer bereitet und darauf völlig erkalten laſſen hat.

Das Jod gehört zu den ſtarken Giften; in der Medicin wird es gegen den Kropf und gegen ſcrophulöſe Krankheiten angewandt.

Man erhält das Jod aus dem Jodnatrium durch Behandlung dieſes Salzes mit Manganſuperoxyd und Schwefelſäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Waſſer verdünnt iſt. Man bedient ſich dabei deſſelben Apparates, wie zur Darſtellung des Broms (Fig. 226.) Das Jod verdichtet ſich in kryſtalliniſchen Blättern in dem Vor-

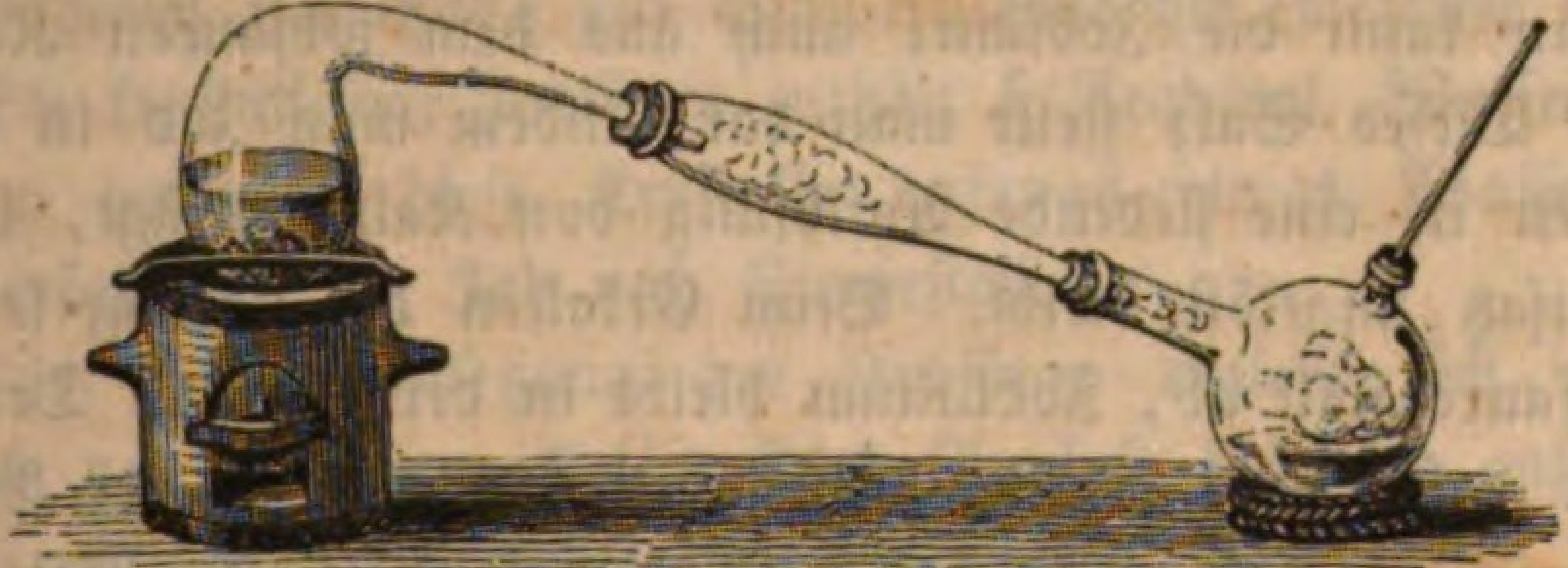


Fig. 226.

ſtoße und in der Vorlage. Leichter erhält man das Jod durch Zerſetzung einer Auflöſung von Jodkalium mittelſt Chlor; wobei ſich das Jod als ein graues Pulver niederſchlägt, welches man mit wenig Waſſer abwäſcht, und darauf durch Sublimation reinigt. Die Darſtellung des Jods in Fabriken werden wir ſpäter kennen lernen.

Verbindungen des Jods mit Sauerſtoff.

§ 196. Man kennt drei Verbindungen des Jods mit Sauerſtoff:

1. Die Unterjodſäure........ JO^4
2. Die Jodſäure........... JO^5
3. Die Ueberjodſäure........ JO^7

Wir werden hier nur die beiden letzten betrachten.

Jodſäure. JO^5.

§ 197. Man erhält Jodſäure, wenn man Jod mit möglichſt concentrirter Salpeterſäure erwärmt. Wenn alles Jod verſchwunden iſt, läßt man die Flüſſigkeit erkalten; der größte Theil der Jodſäure ſetzt ſich dann in Kryſtallen ab.

Man kann die Jodſäure auch aus dem jodſauren Kali erhalten. Dieſes Salz ſtellt man dar, indem man Jod in kleinen Portionen in eine ſiedende Auflöſung von Kali einträgt, bis der letzte Zuſatz ungelöſt bleibt. Beim Erkalten der Löſung ſetzt ſich das jodſaure Kali ab, Jodkalium bleibt in der Löſung. Der Vorgang iſt dabei ganz analog demjenigen, welcher bei der Bildung des chlorſauren Kali unter den nämlichen Verhältniſſen ſtatt findet. Man löſt das jodſaure Kali in ſiedendem Waſſer auf und gießt in die noch heiße Flüſſigkeit eine concentrirte ſiedende Auflöſung von Chlorbaryum; dadurch entſteht ein Niederſchlag von jodſaurem Baryt, den man auswäſcht, und durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelſäure zerſetzt. Die vom gebildeten ſchwefelſauren Baryt abfiltrirte Löſung der Jodſäure wird dann zur Kryſtalliſation abgedampft.

Das beſte Verfahren, um Jodſäure in etwas beträchtlicher Menge darzuſtellen, beſteht aber in Folgendem: Man bringt gleiche Theile Jod und chlorſaures Kali mit 5 Theile Waſſer, dem man einige Tropfen Salpeterſäure zugeſetzt hat, in einen Kolben. Erwärmt man dann, ſo entwickelt ſich eine reichliche Menge Chlorgas, und Jod löſt ſich als Jodſäure auf. Die Theorie dieſer Arbeit iſt ſehr einfach: In der Wärme zerſetzt die kleine Menge der zugeſetzten Salpeterſäure eine ihr entſprechende Menge von chlorſaurem Kali; es entſteht ein wenig ſalpeterſaures Kali und Chlorſäure, die überall ihren Sauerſtoff an eine entſprechende Menge Jod abgiebt und Jodſäure bildet, während Chlorgas entweicht. Die gebildete Jodſäure wirkt nun auf das chlorſaure Kali, ſcheidet eine entſprechende Menge Chlorſäure ab, die nun wieder ebenſo zerſetzt wird, wie die anfangs durch die Salpeterſäure frei

gemachte. Die Jodſäure verbindet ſich, ſo wie ſie ſich bildet, mit dem Kali des chlorſauren Kali, ſo daß zuletzt alles chlorſaure Kali in jodſaures Kali verwandelt iſt; die kleine Menge der anfangs zugeſetzten Salpeterſäure diente nur um die Zerſetzung einzuleiten.

Man fällt dann die Auflöſung des jodſauren Kali durch eine Auflöſung von Chlorbaryum völlig aus; wäſcht den gebildeten jodſauren Baryt mehrmals durch Decantiren aus, und ſcheidet daraus durch Zerſetzung mit Schwefelſäure die Jodſäure ab.

Die kryſtalliſirte Jodſäure enthält 1 Aequival. Waſſer. Beim Erhitzen verlieren dieſe Kryſtalle anfangs etwas Waſſer, doch bald zerfallen ſie in Jod und Sauerſtoff.

Die Zuſammenſetzung der Jodſäure ergiebt ſich aus der Analyſe des jodſauren Kali. Dieſe Analyſe läßt ſich auf dieſelbe Weiſe ausführen, wie die des chlorſauren Kali. Die Jodſäure enthält:

1 Aeq.	Jod.......	1578,2	75,94
5 =	Sauerſtoff ..	500,0	24,06
1 =	Jodſäure ...	2078,2	100,00.

Die kryſtalliſirte Säure hat die Formel: $JO^5 + HO$.

Ueberjodſäure. JO^7.

§ 198. Leitet man durch eine ſiedende Auflöſung von jodſaurem Kali, die man mit kohlenſaurem Natron verſetzt hat, einen Strom von Chlorgas, ſo ſcheidet ſich beim Erkalten der Auflöſung überjodſaures Natron in ſeidenglänzenden Büſcheln ab.

Man löſt dies Salz in Salpeterſäure auf, und ſetzt dann eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd zu, wodurch ſehr ſchwer lösliches überjodſaures Silberoxyd gefällt wird. Dieſes

löſt man noch einmal in ſiedender Salpeterſäure, woraus es ſich beim Erkalten wieder abſetzt.

Das überjodſaure Silberoxyd zerſetzt ſich bei Behandlung mit Waſſer in baſiſch überjodſaures Silberoxyd, welches ungelöſt zurückbleibt, und in Ueberjodſäure, die ſich auflöſt. Dieſe Löſung liefert beim Verdunſten die Ueberjodſäure in Kryſtallen.

Die Kryſtalle ſchmelzen beim Erhitzen bis 130°. Stärker erhitzt verlieren ſie zuerſt ihr Kryſtallwaſſer, darauf zerſetzen ſie ſich, zuerſt in Sauerſtoffgas und Jodſäure; dieſe letztere zerfällt dann aber wieder in Sauerſtoffgas und Jod.

Die Zuſammenſetzung der Ueberjodſäure entſpricht der der Ueberchlorſäure; ſie iſt nämlich folgende:

1 Aeq.	Jod	1578,2	69,27
7 „	Sauerſtoff	700,0	30,73
1 „	Ueberjodſäure	2278,2	100,00.

Verbindung des Jods mit Waſſerſtoff.

Jodwaſſerſtoffſäure. HJ.

§ 199. Das Jod zeigt zum Waſſerſtoff eine viel ſchwächere Verwandtſchaft, als das Brom, ſo daß ſich beide Körper nicht direkt verbinden, ſelbſt dann nicht, wenn man ein Gemenge von Waſſerſtoffgas und Joddampf durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitet. Erwärmt man Jodnatrium mit concentrirter Schwefelſäure, ſo erhält man keine Jodwaſſerſtoffſäure, ſondern nur ein Gemenge von Joddampf mit monothionigſaurem Gas; weil Schwefelſäure und Jodwaſſerſtoffſäure ſich wechſelſeitig zerſetzen.

Jodwaſſerſtoffſäure	Jod	
	Waſſerſtoff	Waſſer.
Schwefelſäure	Sauerſtoff	
	Monothionige Säure.	

$$HJ + SO^3 = SO^2 + HO + J.$$

Gasförmige Jodwaſſerſtoffſäure erhält man bei der Zerſetzung des Phosphorjodürs mit wenig Waſſer. Zu dieſem Zwecke bringt man in ein Glasrohr, welches an einem Ende geſchloſſen iſt, abwechſelnde Schichten von Phosphor, Jod und grobzerſtoßenem Glas, welches man mit Waſſer befeuchtet hat, und erwärmt nun langſam. Das Phosphorjodür zerſetzt ſich in Berührung mit Waſſer, ſo wie es ſich bildet; die dabei entſtandene phosphorige Säure bleibt im Rohr zurück, während gasförmige Jodwaſſerſtoffſäure ſich entwickelt. Dies Gas läßt ſich nicht über Queckſilber auffangen, weil ſich dabei das Jod mit dem Metalle verbinden, und nur Waſſerſtoffgas übrig bleiben würde; deßhalb fängt man das Jodwaſſerſtoffgas in einer trocknen kleinen enghalſigen Flaſche auf, ähnlich wie man das Chlorgas (§ 167) auffängt. Die Dichtigkeit des Jodwaſſerſtoffgaſes iſt 4,443. Es iſt farblos; an der Luft bildet es einen ſtarken weißen Rauch; in Waſſer iſt es äußerſt leicht löslich, die geſättigte Löſung iſt ſehr ſtark ſauer und raucht an der Luft.

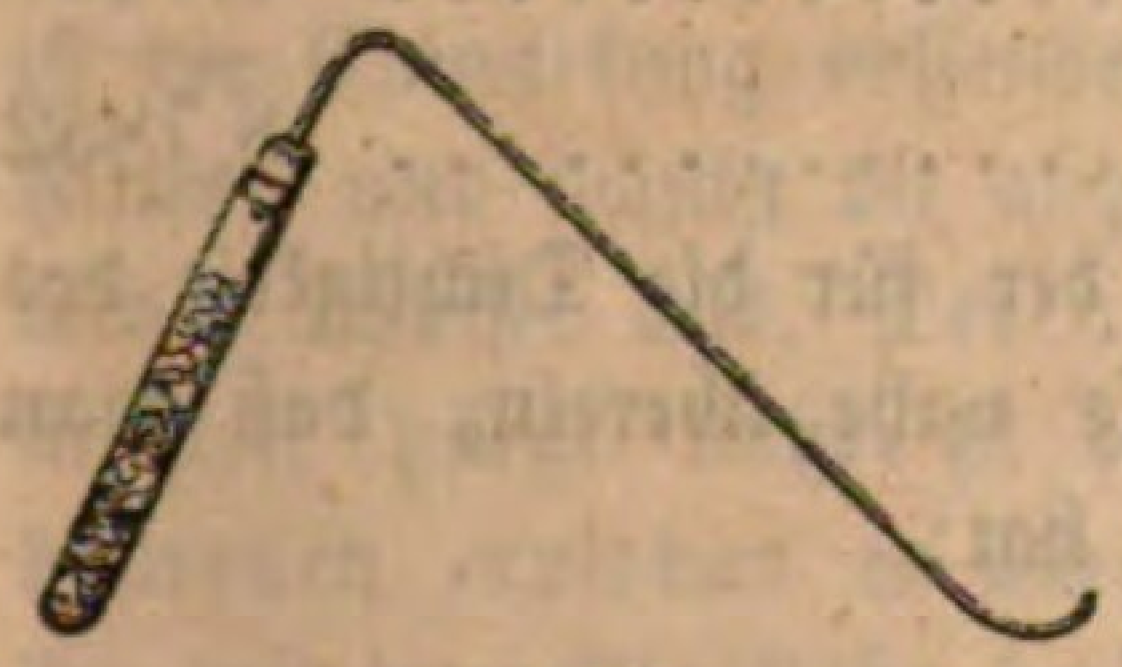


Fig. 227.

Die Jodwaſſerſtoffſäure iſt eine wenig beſtändige Verbindung; Chlor und Brom zerſetzen ſie leicht, indem ſie ſich mit dem Waſſerſtoff verbinden und Jod ausſcheiden. In wäſſriger Löſung wird dieſe Säure ſchon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerſtoff der Luft zerſetzt, es bildet ſich Waſſer, und das freigewordene Jod löſt ſich in der noch unzerſetzten Jodwaſſerſtoffſäure auf. Die wäſſrige Löſung dieſer Säure vermag eine große Menge Jod zu löſen. Mit fortſchreitender Zerſetzung der Jodwaſſerſtoffſäure

färbt ſich die Flüſſigkeit ſtets dunkler braun; wenn dann nicht mehr genug unzerſetzte Säure vorhanden iſt, um das ausgeſchiedene Jod gelöſt zu halten, ſo ſcheidet ſich dies dann allmählig in ſehr regelmäßigen Kryſtallen ab, die bisweilen eine beträchtliche Größe erlangen.

Die Analyſe der Jodwaſſerſtoffſäure läßt ſich nicht ebenſo ausführen, wie die der Chlor- und Bromwaſſerſtoffſäure; weil das Queckſilber dies Gas zerſetzt. Es iſt aber leicht zu erkennen, daß die Jodwaſſerſtoffſäure aus 1 Vol. Waſſerſtoffgas und 1 Vol. Joddampf, die ſich ohne Verdichtung verbinden, gebildet wird. Fügt man nämlich zu der

Dichtigkeit des Waſſerſtoffgaſes	0,0692
Die Dichtigkeit des Joddampfs	8,7160
ſo erhält man	8,7852

dieſe Zahl ſtimmt mit dem Doppelten der für die Dichtigkeit des Jodwaſſerſtoffgaſes gefundenen Zahl ſo nahe überein, daß man folgende Zuſammenſetzung anzunehmen hat:

	Waſſerſtoff	0,78
	Jod	99,22
		100,00
oder	Waſſerſtoff	12,50
	Jod	1566,70
	Jodwaſſerſtoffſäure ..	1579,20.

Wir nehmen für das Aequivalent des Jods die Zahl 1566,70 an; danach wird die des Aequivalents der Jodwaſſerſtoffſäure 1579,20. Das Volum-Aequivalent der gasförmigen Säure entſpricht 4 Volumen, alſo ganz ähnlich, wie ſich dies auch bei den Aequivalenten des Chlors und des Broms verhält.

Verbindung des Jods mit Stickſtoff.

Jodſtickſtoff. NJ^3.

§ 200. Der Jodſtickſtoff iſt, wie der Chlorſtickſtoff, eine Verbindung, die leicht mit großer Heftigkeit explodirt; bei gewöhnlicher Temperatur iſt er feſt. Man erhält ihn, wenn man kleine Portionen von ſehr fein zerriebenem Jod auf Uhrgläſern mit concentrirtem Ammoniak übergießt. Nach einer Viertelſtunde iſt die Einwirkung vollendet. Man gießt die Subſtanz auf kleine Filter, und wäſcht die abgeſetzte grauſchwarze Subſtanz raſch mit wenig Waſſer aus. Der nun auf dem Filter zurückbleibende Jodſtickſtoff pflegt nicht zu detoniren, ſo lange er noch feucht iſt, bisweilen explodirt er aber ſchon in den Uhrgläſern, wenn man ihn mit dem Glasſtabe berührt. Iſt er aber erſt trocken geworden, ſo detonirt er durch die ſchwächſte Reibung ſelbſt durch die mit einer Federfahne. Oft detonirt er aber ganz von ſelbſt. Die Formel des Jodſtickſtoffs iſt analog der des Chlorſtickſtoffs: NJ^3.

Verbindungen des Jods mit Schwefel.

Jodſchwefel.

§ 201. Man kennt bisjetzt keine Verbindungen von Jod und Schwefel in feſten Verhältniſſen; wenn man beide Körper mit einander erwärmt, ſo vereinigen ſie ſich zwar, erhitzt man indeſſen weiter, ſo wird die Verbindung wieder zerſtört, und das Jod verflüchtigt ſich.

Verbindungen des Jods mit Chlor.

Chlorjod.

§ 202. Wenn man über Jod in einer Glasröhre einen Strom von Chlorgas leitet, ſo verbinden ſich beide Körper mit einander; es entſteht zuerſt eine braune Flüſſigkeit; bei fortgeſetztem Hindurchleiten von Chlor verwandelt ſich dieſe in eine gelblichweiße kryſtalliniſche Subſtanz. Dieſe Verbindungen ſind aber bisher wenig unterſucht.

Fluor.

Fluor.

Aequivalent: F = 239,8.

§ 203. Man kennt bisjetzt die Eigenſchaften des Fluors im iſolirten Zuſtande noch nicht. Dieſer Iſolirung des Fluors ſtehen weniger die Schwierigkeiten ſeiner Abſcheidung aus ſeinen Verbindungen im Wege, als vielmehr die ſehr große Verwandtſchaft deſſelben zu den Subſtanzen, aus denen unſere chemiſchen Gefäße verfertigt werden; ſowohl das Glas, als auch alle Metalle, ſelbſt das Platin, werden vom Fluor unmittelbar angegriffen. Nur in Behältern aus Flußſpath iſt es bisjetzt gelungen, durch Zerſetzung

des Fluorſilbers mittelſt Chlor das Fluor als ein farbloſes Gas zu iſoliren.

Verbindungen von Fluor und Sauerſtoff ſind bis jetzt nicht bekannt; dagegen läßt ſich ſeine Verbindung mit Waſſerſtoff, die Fluorwaſſerſtoffſäure, leicht darſtellen, die wegen ihrer Anwendung von Wichtigkeit iſt.

Verbindung des Fluors mit Waſſerſtoff.

Fluorwaſſerſtoffſäure. HF.

§ 204. Man erhält dieſe Säure durch Zerſetzung von Fluorcalcium durch concentrirte Schwefelſäure. Fluorcalcium oder Flußſpath iſt ein Mineral, was in der Natur ſehr häufig vorkommt. Da die Fluorwaſſerſtoffſäure das Glas, Porcellan und die meiſten Metalle angreift, ſo muß man zu ihrer Bereitung Gefäße von Platin oder von Blei anwenden. Der in den Laboratorien gewöhnlich angewandte Apparat beſteht aus einer bleiernen Retorte (Fig. 228), aus zwei ineinander paſſenden Stücken gebildet; das untere ſchalenförmige Stück enthält die Miſchung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halſe und leitet die ſauren Dämpfe in eine Vorlage. Dieſe beſteht aus einem gebogenen Bleirohr, welches auf den Hals der Retorte feſt aufgepaßt werden kann; am Ende hat es ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft und den etwa zu kräftig entwickelten ſauren Dämpfen einen Ausweg geſtattet; dieſe Vorlage wird während der Operation mit Eis umgeben.

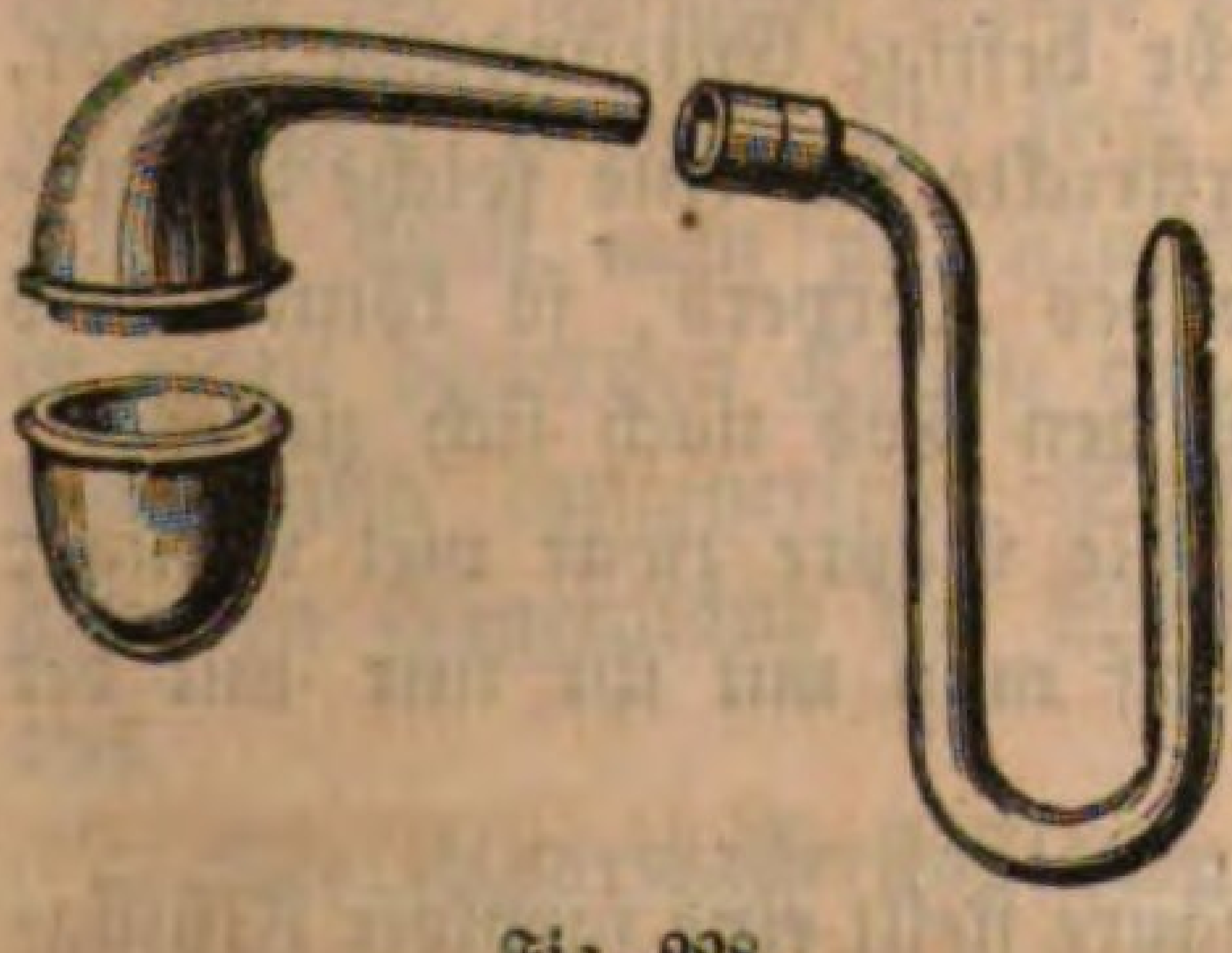


Fig. 228.

Man bringt den Flußſpath fein gepulvert in die Schale, übergießt ihn mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelſäure und miſcht das Ganze durch Umrühren mit einem Spatel von Blei oder Platin, ſetzt dann den Apparat zuſammen und verkittet die Fugen mit einem Lehmkitt, den man mit einem Papierſtreifen feſt hält. Man erwärmt die Retorte durch einige untergelegte Kohlen, wobei man ſich indeſſen wohl in Acht zu nehmen hat, daß man die Hitze nicht bis zum Schmelzpunkt des Bleis ſteigert; zu größerer Sicherheit kann man die Retorte in einem Sandbade, oder noch beſſer in einem Oelbade erhitzen. Wenn die Arbeit vollendet iſt, ſo gießt man die in der Vorlage verdichtete Säure in ein ſilbernes oder bleiernes Fläſchchen, welches durch einen in den Hals der Flaſche gut eingeſchliffenen Stöpſel aus demſelben Metall genau verſchloſſen wird.

Die ſo erhaltene Fluorwaſſerſtoffſäure iſt waſſerfrei; will man nur eine wäſſrige Löſung der Säure haben, ſo bringt man in die Vorlage eine paſſende Menge Waſſer, wodurch dann die Verdichtung der ſauren Dämpfe ſehr erleichtert wird.

Die Theorie dieſer Operation iſt ganz einfach, analog der der Darſtellung der Chlorwaſſerſtoffſäure:

$$CaF + (SO^3 + HO) = (CaO + SO^3) + HF.$$

Die Fluorwaſſerſtoffſäure iſt eine der Subſtanzen, deren Handhabung mit den größten Gefahren verknüpft iſt; ein Tropfen auf die Haut gebracht bringt eine ſehr heftige Entzündung hervor, die oft von Fieber begleitet wird. Erſtreckte ſich eine ſolche Brandwunde über eine größere Oberfläche des Körpers, ſo könnte dies leicht die gefährlichſten Folgen, ſelbſt den Tod nach ſich ziehen.

In der wäſſrigen Löſung wirkt die Säure zwar viel weniger ätzend; aber auch in dieſer Form darf man mit ihr nur mit der größten Vorſicht umgehen.

Die waſſerfreie Fluorwaſſerſtoffſäure ſtellt eine farbloſe Flüſſigkeit dar; ihre Dichtigkeit iſt 1,06; man hat ſie noch nicht zum Erſtarren bringen können; ſie ſiedet bei 30°. An der Luft bildet ſie dicke weiße Dämpfe, durch Anziehen des Waſſerdampfs der

Luft. Die flüſſige Säure miſcht ſich mit Waſſer in allen Verhältniſſen; ihre große Verwandtſchaft zum Waſſer zeigt ſich, wenn man ſie tropfenweiſe in Waſſer fallen läßt, wo jeder einfallende Tropfen ein Ziſchen verurſacht, wie wenn man ein glühendes Eiſen in das Waſſer tauchte. Enthält die wäſſrige Löſung der Säure genug Waſſer, ſo raucht ſie nicht mehr.

Die Fluorwaſſerſtoffſäure greift das Glas an; wir werden ſpäter ſehn, worin der dabei ſtattfindende Vorgang beſteht. Man bedient ſich deshalb derſelben, um in Glas zu ätzen, vorzüglich um die Theilſtriche auf Thermometern und Meßcylinder anzubringen. Zu dieſem Zwecke überzieht man die Glasfläche mit einem Firniß. Der flüſſige Firniß, welchen man beim Aetzen mit Salpeterſäure in Kupfer anwendet, eignet ſich ſehr gut hiezu. Man gravirt mit einem Stichel in dieſen Firniß und entblößt ſo die Stellen des Glaſes, welche geätzt werden ſollen. Man braucht ſie dann nur mit einem Pinſel zu überſtreichen, der in einer wäſſrigen Löſung von Fluorwaſſerſtoffſäure getränkt iſt; die Länge der Zeit während der man die aufgetragene Säuren wirken laſſen muß, hängt natürlich von der Concentration der Säure ab, ſo wie von der mehr oder weniger großen Tiefe, die man den Strichen geben will. Ein vorläufiger Verſuch entſcheidet am zweckmäßigſten über die paſſende Zeit. Man bedient ſich auch der gasförmigen Säure zum Aetzen; die dadurch enthaltenen Theilungen werden feiner und ſehr ſichtbar, weil ſie matt ſind, während die mit der flüſſigen Säure erhaltenen glatt und durchſichtig ſind und ſchon ziemlich tief ſein müſſen, wenn ſie gut ſichtbar ſein ſollen. Will man mit Fluorwaſſerſtoffgas ätzen, ſo bringt man in einen bleiernen Kaſten ein Gemiſch aus feingepulvertem Flußſpath und concentrirter Schwefelſäure, und ſetzt dann den zu ätzenden Gegenſtand der Wirkung der entwickelten ſauren Dämpfe aus.

Die Fluorwaſſerſtoffſäure bietet die größte Analogie dar mit der Chlor-, Brom- und Jodwaſſerſtoffſäure; man darf auch annehmen, daß ſie analog jenen Säuren, aus ½ Vol. Fluor und aus ½ Vol. Waſſerſtoff ohne Verdichtung gebildet wird. Indeſſen läßt ſich dieſe Zuſammenſetzung nicht durch direkte Ver-

ſuche beſtätigen, weil es bisjetzt weder gelungen iſt, das Fluor auf ſolche Weiſe abzuſcheiden, daß man deſſen Menge hätte beſtimmen können, noch die Dichtigkeit der gasförmigen Fluorwaſſerſtoffſäure zu beſtimmen.

§ 205. Die Zuſammenſetzung der Fluorwaſſerſtoffſäure nach dem Gewichte, ſowie das Aequivalent des Fluors können auf folgende Weiſe beſtimmt werden:

In einem Platintiegel behandelt man eine abgewogene Menge Flußſpath, der zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben iſt, mit concentrirter Schwefelſäure, bis jener vollſtändig in ſchwefelſauren Kalk verwandelt iſt. Dazu benetzt man die Subſtanz mehrere Male mit Schwefelſäure und verdampft jedesmal den Ueberſchuß von zugeſetzter Säure über der Weingeiſtlampe. Zuletzt erhitzt man den ſchwefelſauren Kalk zur Rothglühhitze.

Bei dieſem Verfahren liefern 10 Gr. Flußſpath oder Fluorcalcium CaF 17,345 Gr. ſchwefelſauren Kalk ($CaO + SO^3$).

Der Gehalt des ſchwefelſauren Kalks an Schwefelſäure und Kalk läßt ſich leicht durch folgenden Verſuch beſtimmen:

Man nimmt 10 Gr. ſehr reinen, gebrannten Kalk CaO, benetzt ihn in einem Platintiegel mit Schwefelſäure, verdampft die überſchüſſige Säure und erhitzt den gebildeten ſchwefelſauren Kalk bis zum Rothglühen.

Auf dieſe Weiſe findet man, daß 10 Gr. Kalk 24,261 Gr. ſchwefelſauren Kalk liefern; demnach enthält der ſchwefelſaure Kalk:

Kalk	41,22
Schwefelſäure	58,78
	100,00.

In 58,78 Schwefelſäure beträgt der Sauerſtoff 35,268; ferner haben wir oben (§ 135) geſehen, daß in allen neutralen ſchwefelſauren Salzen die Sauerſtoffmenge der Baſis ⅓ von dem in der Säure beträgt. Folglich enthalten 41,22 Kalk:

Sauerſtoff	11,756
Calcium	29,464
	41,220.

Folglich enthalten 100 Kalk:

Sauerſtoff	28,52	oder	1 Aeq.	Sauerſtoff	100,0
Calcium	71,48		1 „	Calcium.......	250,6
	100,00		1 „	Kalk	350,6

Durch eine einfache Proportion finden wir nun, daß die Menge des Calciums, welche in obigen 17,345 Gr. ſchwefelſaurem Kalk enthalten iſt, 5,110 Gr. beträgt.

In 10 Gr. Fluorcalcium ſind alſo 5,110 Gr. Calcium enthalten. Da wir den Flußſpath nur aus Fluor und Calcium beſtehend annehmen, ſo müſſen 10 Gr. Flußſpath demnach 4,890 Gr. Fluor enthalten. Danach iſt die Zuſammenſetzung des Flußſpathes:

Fluor	48,90
Calcium...........	51,10
	100,00.

Nehmen wir für den Flußſpath die Formel CaF an, wonach er aus 1 Aeq. Fluor und aus 1 Aeq. Calcium beſteht, ſo erhalten wir das Aequivalent des Fluors aus folgender Gleichung:

$$51{,}10 : 48{,}90 = 250{,}6 : x \text{ woraus } x = 239{,}8.$$

Uebrigens zeigt nun auch die Formel, welche den Vorgang bei der Bildung der Fluorwaſſerſtoffſäure darſtellt,

$$CaF + SO^3 + HO = (CaO + SO^3) + HF,$$

daß die Fluorwaſſerſtoffſäure aus 1 Aeq. Fluor und 1 Aeq. Waſſerſtoff beſteht.

Demnach enthält die Fluorwaſſerſtoffſäure:

1 Aeq.	Fluor	239,80	95,05
1 „	Waſſerſtoff	12,50	4,95
1 „	Fluorwaſſerſtoffſäure	252,30	100,00

Dies Beiſpiel zeigt, wie man oft die Zuſammenſetzung von Körpern erfahren kann, ohne ſie direkt zu analyſiren. Es muß hier aber wohl bemerkt werden, daß alle jene Schlüſſe auf der Hypotheſe beruhen, daß das Fluorcalcium nichts anderes als Calcium und einen einfachen, bisher nicht mit aller Sicherheit iſolirten Körper, das Fluor, enthält; erwieſe ſich dieſe Hypotheſe als ungegründet, ſo würden alle die obigen Formeln der Fluorverbindungen unrichtig ſein.

Phosphor.

Phosphorus.

Aequivalent: P = 400,0.

§ 206. Der Phosphor*) kann drei verſchiedene Zuſtände annehemen den feſten, den flüſſigen und den gasförmigen. Bei

*) Der Phosphor wurde 1669 von Brandt, einem Alchimiſten in Hamburg entdeckt, der ihn durch trockne Deſtillation von abgedampftem

der gewöhnlichen Sommerwärme iſt er weich und biegſam, wie Wachs; bei der Temperatur des ſchmelzenden Eiſes iſt er hart und ſpröde. Geſchmolzener Phosphor bildet beim Erſtarren keine Kryſtalle, weil der Uebergang aus dem flüſſigen Zuſtande in den feſten nur allmählig ſtatt findet, wodurch hier, wie in ähnlichen Fällen, die Kryſtalliſation ſehr gehindert wird, aus Auflöſungen kann man aber kryſtalliſirten Phosphor erhalten. Wenn man 2 Theile Phosphor mit 1 Theil Schwefel unter Waſſer zuſammenſchmilzt, ſo erhält man eine Verbindung dieſer beiden Körper, welche Phosphor im Ueberſchuſſe gelöſt enthält. Ein Theil dieſes Phosphors ſetzt ſich beim Erkalten in regelmäßigen Kryſtallen, oft in Rhombendodekaëdern ab (ſ. S. 21. 3.). Auch Schwefelkohlenſtoff löſt Phosphor auf und ſetzt ihn bei langſamem Verdampfen in gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von Kohlenſäure in ſchönen Kryſtallen ab.

Die Dichtigkeit des Phosphors beträgt etwa 1,77. Er iſt faſt farblos und durchſichtig, wenn er vollkommen rein iſt; meiſtens iſt er aber ſchwach gelb gefärbt. Dem Sonnenlichte ausgeſetzt verändert er ſelbſt im luftleeren Raume ſeine Farbe; was demnach nicht von einer chemiſchen Verbindung herrührt, ſondern von einer Molecularänderung.

Der Phosphor ſchmilzt bei 43° und ſiedet bei 290°; ſein Dampf iſt farblos, von einer Dichtigkeit von 4,326.

Der Phosphor hat eine große Verwandtſchaft zum Sauerſtoff; man braucht ihn nur an der Luft bis auf etwa 60° zu erwärmen, ſo entzündet er ſich; oft genügt ein einfaches Reiben deſſelben, um die Entzündung zu bewirken. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet der Phosphor in Berührung mit der Luft eine langſame Verbrennung. Man ſieht eine der Luft ausgeſetzte Phosphorſtange ſtets mit einem ſich immer erneuernden leichten Rauche umgeben, welcher in der Dunkelheit leuchtet. Dieſe Eigen-

---

Urin erhielt. Brandt hielt ſein Verfahren geheim. Kunckel entdeckte es einige Jahre nachher. Erſt 1769 entdeckten Gahn und Scheele, daß der Phosphor in großer Menge in den Knochen der Thiere enthalten iſt, und wie er daraus dargeſtellt werden kann.

ſchaft des Phosphors hat ihm ſeinen Namen verſchafft (von φῶς, Licht und φορὸς Träger, Bringer). Hat die Luft lange darauf gewirkt, ſo bemerkt man, daß das Phosphorſtück ſehr weſentlich abgenommen hat; hinreichend lange der Luft ausgeſetzt, würde es zuletzt ganz verſchwinden. Es iſt leicht zu erkennen, daß dieſe Erſcheinung mit einer wirklichen Verbrennung des Phosphors verbunden iſt. Stellt man dieſen Verſuch nämlich in einem graduirten durch Waſſer geſperrten Cylinder an, der ein beſtimmtes Vol. Luft enthält, ſo ſieht man, wie in Folge der Abſorption des Sauerſtoffs der Luft, das Gas im Cylinder ſich vermindert. Nach einiger Zeit hört das Leuchten auf und zugleich die Abnahme des Gaſes im Cylinder; ſobald man aber eine friſche Portion reiner Luft zuläßt, ſo beginnt die Erſcheinung von neuem. Die Luft, welche auf ſolche Weiſe lange mit Phosphor in Berührung iſt, wird dabei ihres ſämmtlichen Gehaltes an Sauerſtoff beraubt, und iſt dann nicht mehr fähig das Verbrennen zu unterhalten. Bringt man ſtatt atmoſphäriſcher Luft Sauerſtoffgas in den Cylinder, ſo ſieht man den Phosphor erſt dann leuchten, wenn die Temperatur über 20° ſteigt, während in atmoſphäriſcher Luft dies Leuchten ſchon bei viel niedrigeren Temperaturen ſtatt findet. Man muß hieraus ſchließen, daß der Phosphor in atmoſphäriſcher Luft leichter verbrennlich iſt, als in reinem Sauerſtoffgas; und doch wiſſen wir, daß ſeine lebhafte Verbrennung im Sauerſtoffgaſe viel intenſiver iſt, als in der Luft. Man hat gefunden, daß ſich der Phosphor bei niedriger Temperatur mit Sauerſtoff direkt nur dann verbindet, wenn dies Gas ſehr verdünnt iſt, wenn es z. B. die Dichtigkeit beſitzt, die es in der atmoſphäriſchen Luft hat, worin $\frac{1}{5}$ Sauerſtoffgas mit $\frac{4}{5}$ Stickgas gemengt iſt. Bringt man ein Stück Phosphor in einen Ballon voll Sauerſtoffgas, der mit einer Luftpumpe in Verbindung ſteht, ſo ſieht man bei niedriger Temperatur kein Leuchten, wenn die Spannkraft des Gaſes der der Atmoſphäre gleich iſt; wenn man aber dann durch Auspumpen das Gas verdünnt, ſo tritt die Erſcheinung des Leuchtens bald ein.

Wenn man mit einer Phosphorſtange an eine Mauer ſchreibt, ſo bleiben die Schriftzüge eine Zeit lang leuchtend, bis der an

der Mauer hängen gebliebene Phosphor verdampft und verbrannt iſt.

Wenn Phosphor in der Luft oder in Sauerſtoffgas mit Flamme verbrennt, ſo bildet ſich eine weiße, pulverige, leicht zerfließliche Subſtanz, Phosphorſäure. Bei der langſamen Verbrennung deſſelben an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bildet ſich keine Phosphorſäure, ſondern phosphorige Säure. So ſehen wir, wie ein und derſelbe Körper bei ſeiner direkten Verbindung mit Sauerſtoff, je nach der Temperatur, wobei die Verbindung ſtatt findet, zwei verſchiedene Verbindungen bildet.

Die Handhabung des Phosphors iſt wegen ſeiner leichten Entzündlichkeit ſehr gefährlich. Die Brandwunden, die er hervorbringt, ſind ſehr ſchmerzhaft, und ziehen oft die ſchlimmſten Folgen nach ſich, ſo daß man nur mit der größten Vorſicht mit ihm umgehen muß. In den Laboratorien bewahrt man ihn in Flaſchen auf, die mit Waſſer gefüllt ſind. Will man ein Stück Phosphor gebrauchen, ſo nimmt man eine Stange Phosphor aus dem Waſſer heraus, und ſchneidet mit einer Scheere, ſo lange der Phosphor noch naß iſt, ein paſſendes Stück davon ab und trocknet es dann mit Fließpapier ab, wobei man es indeſſen ſo wenig als möglich mit dem Finger berührt.

Der Phosphor iſt im unreinen Zuſtande viel leichter verbrennlich, als wenn er vollkommen rein iſt. Man benutzt zuweilen in Laboratorien Phosphorrückſtände von verſchiedenen Arbeiten herſtammend, worin dann der Phosphor mit einer kleinen Menge von rothem Phosphoroxyd gemengt iſt. Solche Rückſtände ſind noch viel leichter entzündlich, als reiner Phosphor und müſſen mit noch größerer Vorſicht behandelt werden; ſie entzünden ſich oft ganz von ſelbſt, wenn ſie trocken geworden ſind und die äußere Temperatur etwas hoch iſt.

Der Phosphor verändert ſich am Lichte, ſelbſt wenn er ſich unter Waſſer in verſchloſſenen Flaſchen befindet; von ſeiner Oberfläche aus fängt er an undurchſichtig zu werden; es ſcheint dieſe Veränderung des Phosphors indeſſen nur ſeine Molecular-Anordnung zu betreffen. Vor dem Lichte geſchützt, erfährt der Phosphor dieſe Veränderung viel langſamer; weßhalb man auch in den

Laboratorien die Flaſchen mit Phosphor nochmal in Blech- oder Papp-Büchſen ſtellt.

Bei plötzlicher Abkühlung erleidet der Phosphor eine Veränderung, analog derjenigen, welche der Schwefel unter ſolchen Umſtänden erfährt; ſie iſt aber ſchwieriger hervorzubringen. Wenn man nämlich geſchmolzenen Phosphor, welcher faſt bis zum Sieden erhitzt iſt, in ſehr kaltes Waſſer gießt, ſo erhält man eine dunkel braune Maſſe, deren Conſiſtenz von der des gewöhnlichen Phosphors ſehr verſchieden iſt. Dieſer Verſuch gelingt nur mit ſehr reinem Phosphor, welcher mehrmals deſtillirt iſt. Die Anweſenheit einer ſehr geringen Quantität fremdartiger Subſtanzen reicht hin, um die phyſikaliſchen Eigenſchaften des Phosphors weſentlich zu ändern. Ein Tauſendtel Schwefel macht den Phosphor ſpröde, ſelbſt bei einer Temperatur über 20°.

Da der Phosphor bei nicht ſehr hoher Temperatur zum Sieden kommt, ſo kann er in Glasgefäßen leicht deſtillirt werden; jedoch erfordert dies beſondere Vorſichtsmaaßregeln, wegen der Entzündlichkeit des Phosphors. Will man nur wenig deſtilliren, ſo bringt man den Phosphor in eine Glasretorte A (Fig. 229), deren Hals man in ein Uförmiges etwas weites Rohr abc einpaßt, auf deſſen Boden man eine Schicht Waſſer gebracht hat, wodurch die Communication zwiſchen dem deſtillirten Phosphor u. der äußeren Luft abgehalten wird. Man erwärmt die Retorte; die dadurch ausgedehnte Luft drückt das Waſſer im inneren Schenkel herab und bringt es im äußeren zum Steigen, bis die Luft in Blaſen durch die Flüſſigkeitsſäule entweichen kann. Der Phosphor beginnt dann bald zu deſtilliren, er verdichtet ſich und ſammelt ſich auf den Boden des Uförmigen Rohrs, wo er, ſobald das Waſſer über 40° erwärmt iſt, flüſſig bleibt. Wenn die Deſtillation aufhört oder nur langſamer wird, ſo kann ein Zurückſteigen eintreten; ſo-

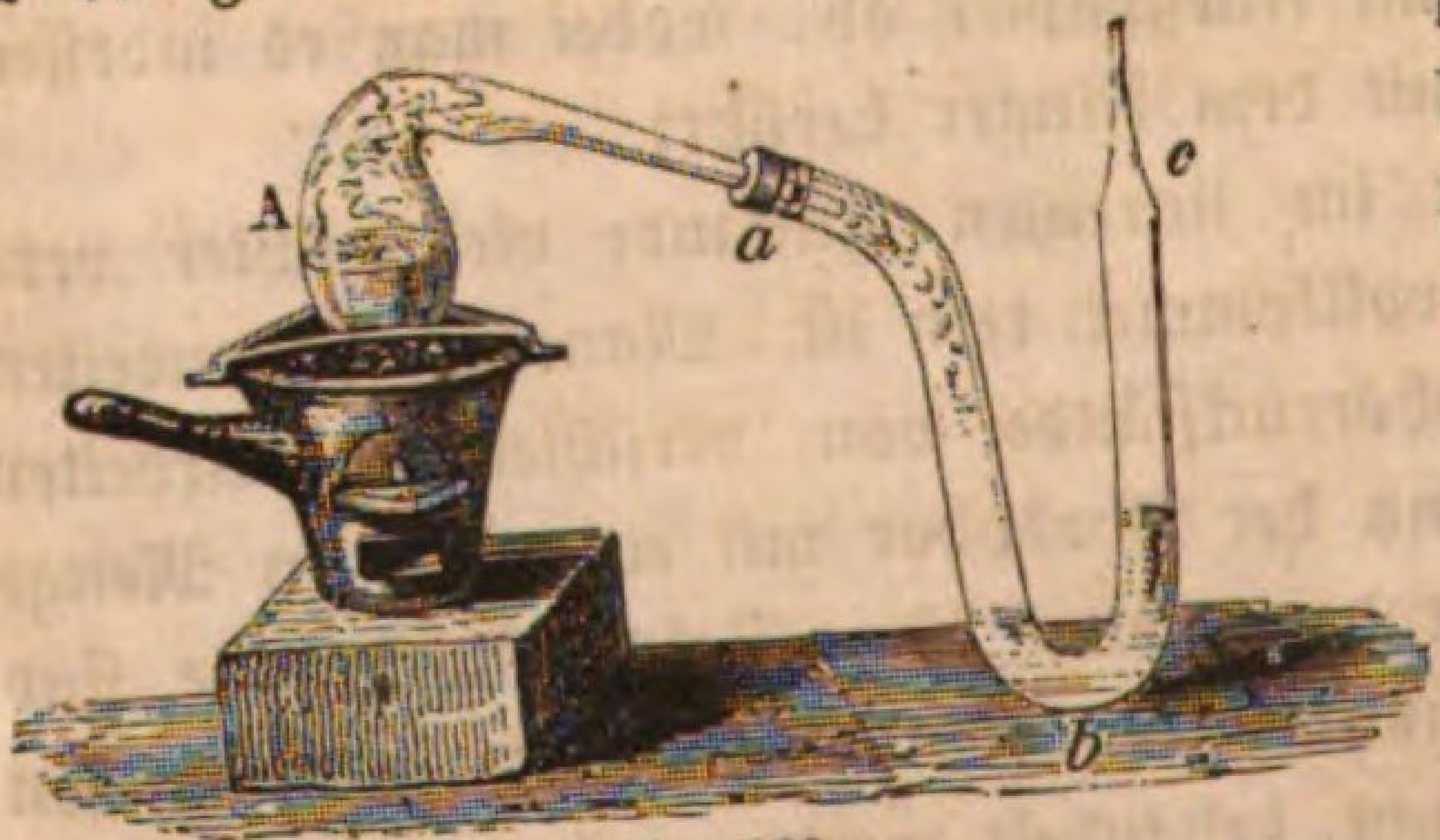


Fig. 229.

bald aber der Apparat zweckmäßig eingerichtet iſt, kann dies Zurückſteigen nur ſehr wenig beläſtigen. Wenn ſich die Phosphordämpfe in der Retorte verdichten, ſo entſteht dort ein leerer Raum. Der Druck der Atmoſphäre drückt dann das Waſſer im Schenkel a in die Höhe; vermöchte dieſer nicht alles Waſſer zu faſſen, ſo könnte es auch bis in die Retorte ſteigen, die dann mit Exploſion zerſpringen würde, wobei der Arbeiter durch Brandwunden leicht ſchwer verwundet werden könnte. Wenn aber der Schenkel a groß genug iſt, um alles Waſſer aufnehmen zu können, ſo dringt die Luft in Blaſen in die Retorte ein und man braucht keine Exploſion zu befürchten. So dient das Rohr ab zugleich als Vorlage und als Sicherheitsrohr.

§ 207. Der Phosphor iſt für den thieriſchen Organismus von großer Wichtigkeit; er macht nämlich einen weſentlichen Beſtandtheil der Knochen aus. Wenn die Knochen bei Zutritt der Luft gebrannt werden, ſo wird alle in ihnen enthaltene organiſche Subſtanz völlig zerſtört und in Form gasförmiger Zerſetzungsprodukte entwickelt. Die zurückbleibende Aſche iſt nur ein Gemenge von baſiſch phosphorſaurem Kalk und von kohlenſaurem Kalk. Aus dieſer Knochenaſche ſtellt man techniſch den Phosphor dar. Man bringt 3 Gewichts-Theile Knochenaſche mit 2 Theilen Schwefelſäure und 15—20 Theilen Waſſer zuſammen. Man mengt das Ganze gut mit einem Spatel, und überläßt es 24 Stunden ſich ſelbſt. Die Schwefelſäure zerſetzt zuerſt den kohlenſauren Kalk, die Kohlenſäure wird gasförmig ausgetrieben und ſchwefelſaurer Kalk wird gebildet. Die Schwefelſäure wirkt aber auch auf den baſiſch phosphorſauren Kalk, ohne ihn indeſſen vollſtändig zu zerſetzen; ſie entzieht ihm nur einen Theil des Kalks, mit dem ſie eine neue Menge ſchwefelſauren Kalk bildet; der durch die Schwefelſäure nicht abgeſchiedene Kalk bleibt mit der ſämmtlichen Phosphorſäure zu ſaurem phosphorſaurem Kalk verbunden. Dies letztere Salz iſt in Waſſer ſehr leicht löslich, der ſchwefelſaure Kalk iſt dagegen ſehr wenig löslich. Zur Abſcheidung des letzteren bringt man das Ganze auf einen Spitzbeutel, läßt die Auflöſung abtropfen und preßt dann zur möglichſt vollſtändigen Gewinnung alles aufgelöſten den Rückſtand gut aus. Die Auflöſung

des ſauren phosphorſauren Kalks wird nun in einem kupfernen Keſſel bis zur Syrupsdicke eingedampft, worauf man Kohlenpulver in kleinen Portionen nach und nach hinzufügt, womit dann die Maſſe völlig eingetrocknet wird. Die bei Dunckelrothglühhitze ausgetrocknete Maſſe wird dann in eine irdene Retorte A (Fig. 230) gebracht, die zuvor mit einem Thonkitt beſchlagen

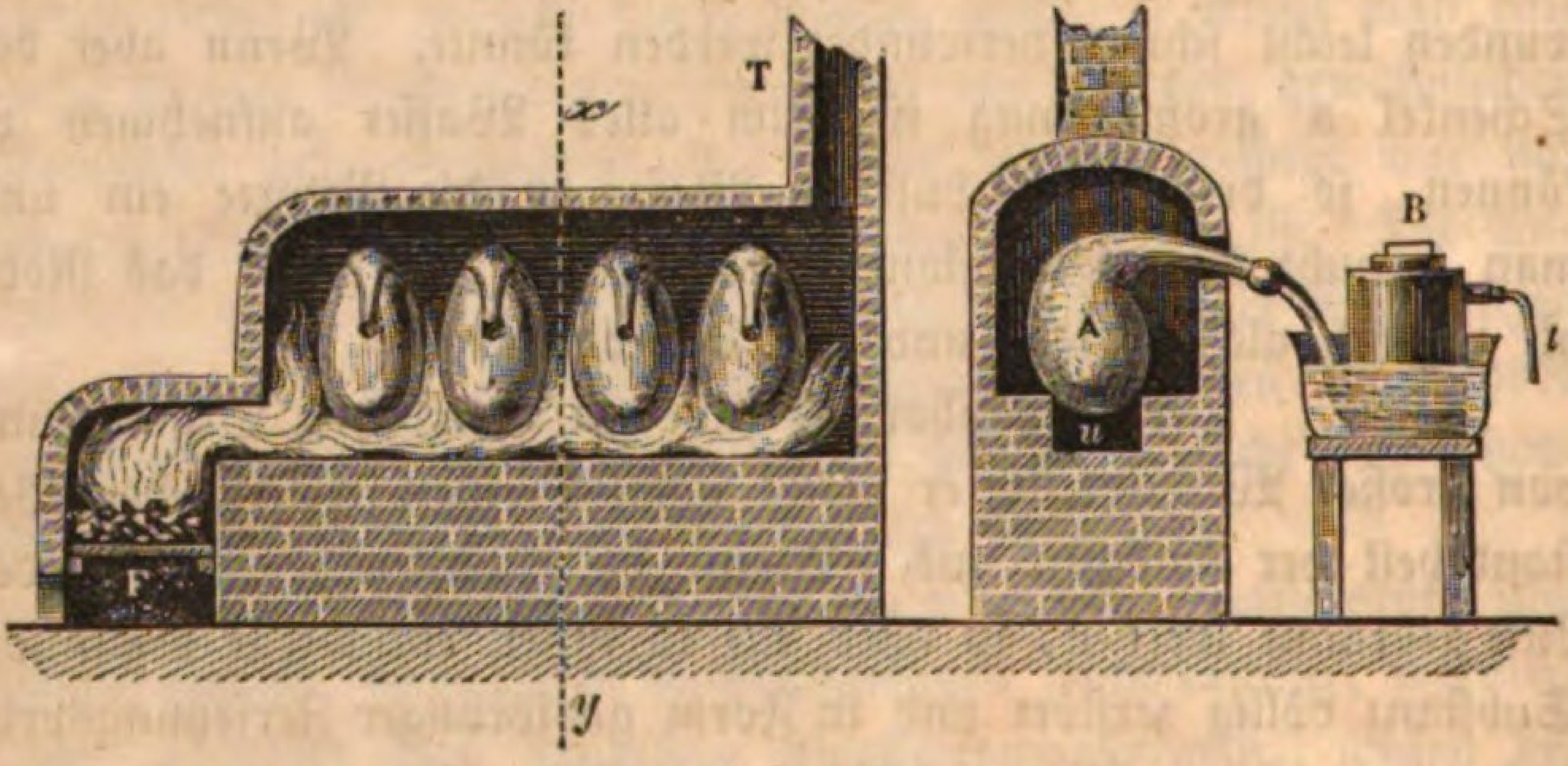


Fig. 230.

iſt. Der Retortenhals mündet in ein Rohr der kupfernen Vorlage B, die zur Hälfte mit Waſſer gefüllt und mit dem Ableitungsrohr t verſehen iſt. Man legt gewöhnlich mehrere Retorten neben einander in einen Reverberirofen, der von einem oder von zwei Feuerherden F aus geheizt wird. Die Flamme der Herde zieht durch den horizontalen Kanal u des Ofens in den Schornſtein T, nachdem ſie im Ofen ihre volle Wirkung ausgeübt hat. Die Vorlagen liegen ſämmtlich in demſelben Troge mit Waſſer, welches man auf ungefähr 40° erhält, damit der Phosphor nicht erſtarren kann, wodurch ſonſt eine Verſtopfung des Rohrs veranlaßt werden könnte. Man feuert anfangs mäßig. Es entwickeln ſich dabei brennbare Gaſe, Waſſerſtoff und Kohlenoxydgas. Der trockne ſaure phosphorſaure Kalk hält noch in chemiſcher Verbindung Waſſer zurück, was erſt bei hoher Temperatur fortgeht. Im Moment, wo dies Waſſer frei wird, kommt es mit glühender Kohle in Berührung und zerſetzt ſich dann, wobei Waſſerſtoff und Kohlenoxyd gebildet werden:

$$HO + C = CO + H.$$

Der ſaure phosphorſaure Kalk zerſetzt ſich in baſiſch phosphorſauren Kalk und in Phosphorſäure, die, in Berührung mit glühender Kohle, Phosphor und Kohlenoxydgas liefert.

Phosphorſäure ...... } Phosphor.
{ Sauerſtoff ... }
Kohle .... } Kohlenoxydgas.

Der Phosphor deſtillirt über und verdichtet ſich in liquider Form in dem Rohr und in der Vorlage. In der Retorte bleibt baſiſch phosphorſaurer Kalk mit überſchüſſig zugeſetzter Kohle gemengt zurück. Der geſchmolzene Phosphor wird dann durch ein Gemſenleder filtrirt, indem man ihn unter warmen Waſſer da durch preßt; ſo wird er von ſeinen Unreinigkeiten befreit.

Um ihn nun in Stangen zu formen, in denen er meiſtens im Handel vorkommt, taucht man in den unter Waſſer geſchmolzenen Phosphor ein ſchwach koniſches Glasrohr und ſaugt am anderen Ende. Dadurch ſteigt eine Säule von flüſſigem Phosphor im Glasrohre empor. Man verſchließt nun raſch das Ende des Rohrs mit dem Finger, damit die gehobene Säule nicht wieder herabſinkt, und taucht dann das Rohr unmittelbar in einem Kübel mit kaltem Waſſer, wodurch der Phosphor gleich erſtarrt. Man braucht jetzt nur den Phosphorſtab aus dem Glasrohre, worin er geformt wurde, herauszubringen, was ſehr leicht geſchieht, indem man ihn mit einem in die engere Mündung des Glasrohrs eingeführten Stäbchen herausſtößt.

§ 208. Die leichte Entzündlichkeit des Phosphors führte zu ſeiner Anwendung zu Feuerzeugen, ſo wie zu Zündhölzchen, die ſich durch eine einfache Reibung entzünden. Durch dieſe Verwendung des Phosphors hat ſeine Fabrikation ſeit einigen Jahren eine bedeutende Ausdehnung erhalten.

Die Phosphor-Feuerzeuge beſtehen in kleinen Bleifläſchchen,

auf deren Boden ein wenig Phosphor gebracht wird. Die Fläſchchen müſſen genau gehalten werden. Beim Gebrauche taucht man ein gewöhnliches Schwefelholz in ſie ein, woran dann etwas Phosphor hängen bleibt. Das Schwefelholz entzündet ſich dann aber nicht unmittelbar, ſondern erſt wenn es nun auf einem Stück Holz geſtrichen wird. Der Gebrauch dieſer Feuerzeuge iſt aber gefährlich; ferner werden ſie ſehr raſch unbrauchbar, wenn ſie nicht vollkommen dicht gehalten werden; der Phosphor verwandelt ſich durch Aufnahme von Sauerſtoff aus der Luft in phosphorige Säure und in Phosphorſäure, welche Feuchtigkeit anziehen und ſo das Feuerzeug unbrauchbar machen.

Die Phosphorzündhölzchen, auch chemiſche Zündhölzchen genannt, ſind gewöhnliche Schwefelhölzer, die an einem Ende mit einer leicht entzündlichen Maſſe ſchwach überzogen ſind, die ſich durch einfache Reibung gegen einen harten Körper leicht entzündet. Die leicht brennbare Subſtanz in dieſer Maſſe iſt ſtets der Phosphor, man ſetzt aber noch Subſtanzen hinzu, welche leicht Sauerſtoff abgeben und ſo die Verbrennung befördern. Hiezu dienen ſalpeterſaures und chlorſaures Kali oder auch gewiſſe Metalloxyde z. B. Manganſuperoxyd, Bleiſesquioxyd oder Mennige, welche leicht Sauerſtoff abgeben. Das chlorſaure Kali macht die Maſſe explodirend, ſo daß beim Streichen des Zündhölzchens eine kleine Exploſion entſteht, wobei oft Theilchen der brennenden Maſſe fortgeſchleudert werden. Die mit ſalpeterſaurem Kali bereitete Maſſe brennt ruhig ab; ein kleiner Zuſatz von chlorſaurem Kali iſt aber erforderlich, um der Maſſe die erforderliche leichte Entzündlichkeit zu geben.

Um dieſe Maſſe zu bereiten, läßt man den Phosphor unter einer paſſenden Menge Waſſer bei 50° ſchmelzen, ſetzt dann die beſtimmte Menge von ſalpeterſaurem und chlorſaurem Kali hinzu, die ſich im Waſſer auflöſen, darauf die Metalloxyde, wenn man überhaupt deren Zuſatz beabſichtigt, und zuletzt Gummiſchleim. Man reibt dann alles ſo lange zuſammen, bis man eine ganz gleichartige Maſſe erhalten hat, worin das Auge kein Phosphorkügelchen mehr unterſcheiden kann. Gewöhnlich wird die Maſſe

gefärbt, entweder blau mit Berlinerblau, oder roth durch Mennige.

In dieſe Maſſe werden nun die Schwefelhölzer ſo eingetaucht, daß ſie nur am Ende davon überzogen werden, worauf man ſie trocknet. Wenn dieſe Zündhölzer dann an einem harten Körper gerieben werden, ſo entzündet ſich die phosphorhaltige Maſſe, die Verbrennung theilt ſich dem Schwefel mit und endlich dem Holze ſelbſt. Bisweilen ſetzt man der Zündmaſſe etwas Glaspulver hinzu, um die Reibung noch wirkſamer zu machen.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerſtoff.

§ 209. Der Phosphor bildet mit Sauerſtoff vier verſchiedene Verbindungen, von denen drei Säuren ſind, nämlich:

1° Phosphorſäure . . . . PO^5
2° Phosphorige Säure . . . . PO^3
3° Unterphosphorige Säure . . . . PO

Die vierte Verbindung iſt ein indifferenter Körper, der weniger Sauerſtoff als die vorigen Verbindungen enthält, und Phosphoroxyd genannt iſt.

Phosphorſäure. PO^5.

§ 210. Wenn Phosphor in der Luft oder in Sauerſtoffgas verbrennt, ſo bildet ſich dabei ein dicker weißer Rauch, der ſich in weißen Flocken oder als ein weißer ſtaubiger Ueberzug abſetzt und ſehr raſch aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Dieſe Sub-

ſtanz iſt Phosphorſäure. Um ſie in etwas beträchtlicher Menge zu erhalten, nimmt man eine große Glasglocke, die gut ausgetrocknet iſt und auf eine ebenfalls gut abgetrocknete Schüſſel geſtellt wird (Fig. 231); unter die Glocke ſtellt man eine Schale mit einigen Stücken gebrannten Kalk, den man zur Austrocknung der Luft ein paar Stunden darunter ſtehen läßt. Man nimmt ſie dann heraus und ſtellt dafür eine andere kleinere Schale hinein, in welcher man eben ein Stück Phosphor angezündet hat. Die Verbrennung geht unter der Glocke fort, ſo lange noch genug Sauerſtoffgas unter derſelben vorhanden iſt; die Phosphorſäure ſetzt ſich an den Wänden der Glocke und auf der Schüſſel, als ein weißer Staub ab; im Schälchen bleibt nach beendigter Verbrennung des Phosphors eine röthliche Subſtanz, das Phosphoroxyd, zurück. Man ſammelt ſo raſch wie möglich die pulverige Phosphorſäure mit einem Platinſpatel, und bringt ſie in eine gut ausgetrocknete Flaſche mit einem eingeriebenem Glasſtöpſel.

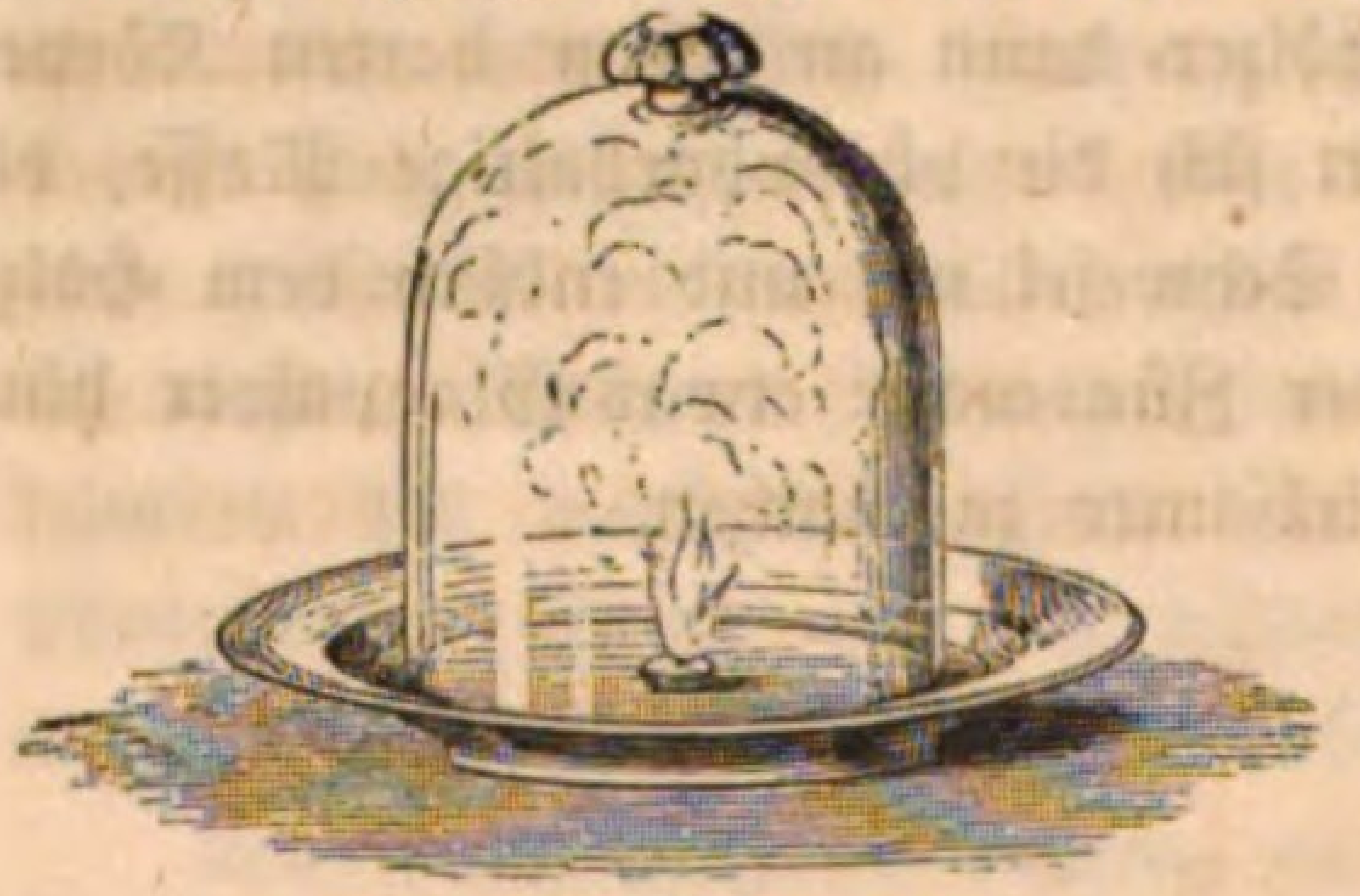


Fig. 231.

Mit Hülfe des in Fig. 232 dargeſtellten Apparates kann man dieſe Operation ununterbrochen beliebig lange fortſetzen.

Die Verbrennung des Phosphors findet dort in einem großen dreihalſigen Ballon A ſtatt, der zuvor gut ausgetrocknet werden muß. Durch den die obere Oeffnung verſchließenden Kork geht ein Rohr von 12—14 Millimeter innerem Durchmeſſer, an beiden Enden ab offen; es reicht bis zur Mitte des Ballons herab. Etwas unterhalb der unteren Oeffnung dieſes Rohrs iſt durch ein paar Platindrähte daran eine kleine Porcellanſchaale v befeſtigt. Mit der zweiten Oeffnung d wird das Rohr C verbunden, es wird mit einer austrocknenden Subſtanz gefüllt, wie z. B. mit Bimſteinſtücken, welche mit concentrirter Schwefelſäure getränkt ſind. In die dritte Oeffnung g wird endlich ein weites gebogenes Rohr gh befeſtigt, deſſen einer

Schenkel in die gut ausgetrocknete Flaſche B hinabreicht. Durch das Rohr kl ſteht dieſe Flaſche mit irgend einer Art von Aſpirator in Verbindung; dies kann entweder irgend ein Sauggebläſe oder ein gewöhnlicher Waſſeraſpirator ſein, oder auch ein einfaches etwas langes Metallrohr, welches geneigt oder vertikal geſtellt und dann ſo erhitzt wird, daß es einen ſtarken Zug hervorbringt. Dadurch erhält man einen beſtändigen Luftſtrom, welcher in das Rohr C einſtrömt und dort getrocknet wird, und darauf durch den ganzen Apparat zum Aſpirator hinſtrömt. Man wirft

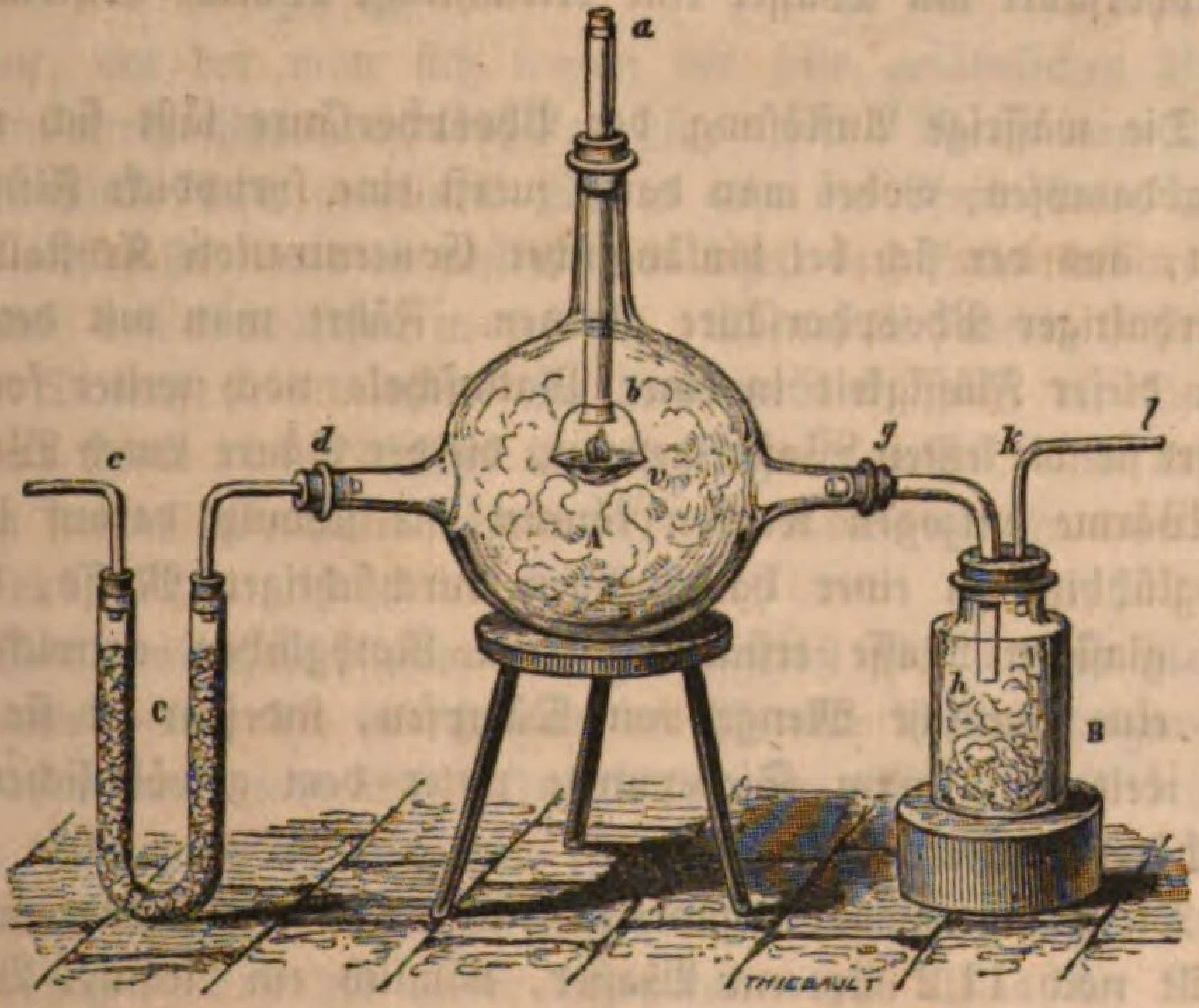


Fig. 220.

dann durch das Rohr ab ein Stück Phoshor in die Schaale v, entzündet ihn mit einem erhitzten Drathe, und verſchließt dann die obere Oeffnung a mit einem Kork. Der Phosphor verbrennt und verwandelt ſich in Phosphorſäure von der ein Theil ſich im Ballon A, das übrige in der Flaſche B abſetzt. Sobald das erſte Phosphorſtückchen beinahe verſchwunden iſt, läßt man ein zweites Stück in die Schale herabfallen und ſo fort. So kann man mit Hülfe dieſes Apparates ununterbrochen eine faſt unbegränzte Menge von Phosphor in Phosphorſäure verwandeln. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß die Phosphorſtücke, bevor

man ſie in die Schale herabfallen läßt, zwiſchen Fließpapier ſehr ſorgfältig abgetrocknet werden müſſen.

Die ſo erhaltene Phosphorſäure iſt waſſerfrei; ſie ſtellt eine weiße pulverige Maſſe dar, die beim Drucke ſich leicht zuſammenballt und flockig wird. Sie zieht das Waſſer begierig an; an gewöhnlicher Luft zieht ſie deren Feuchtigkeit raſch an und zerfließt dann. Wirft man ſie in Waſſer, ſo hört man dabei ein ähnliches Ziſchen, wie wenn man ein rothglühendes Eiſen in Waſſer taucht; es findet alſo bei der Verbindung der waſſerfreien Phosphorſäure mit Waſſer eine beträchtliche Wärme-Entwickelung ſtatt.

Die wäſſrige Auflöſung der Phosphorſäure läßt ſich unzerſetzt abdampfen, wobei man dann zuerſt eine ſyrupdicke Flüſſigkeit erhält, aus der ſich bei hinlänglicher Concentration Kryſtalle von waſſerhaltiger Phosphorſäure abſetzen. Fährt man mit dem Erhitzen dieſer Flüſſigkeit in einer Platinſchale noch weiter fort, ſo verliert ſie die letzten Waſſermengen, die der Säure durch Wirkung der Wärme entzogen werden können; ſie ſchmilzt darauf in der Rothglühhitze zu einer halbflüſſigen durchſichtigen Maſſe, die zu einer glaſigen Maſſe erſtarrt. Beim Rothglühen entwickelt ſie zwar eine deutliche Menge von Dämpfen, indeſſen iſt ſie dann noch weit von ihrem Siedepunkte unter dem gewöhnlichen Atmoſphärendrucke.

Die glaſige Phosphorſäure iſt keine waſſerfreie Säure, ſondern enthält noch 11,2 Procent Waſſer, nämlich ein Aequiv. Waſſer, was ſich durch bloßes Erhitzen nicht austreiben läßt. Hat ſich alſo die Phosphorſäure mit Waſſer verbunden, ſo kann ſie durch die Wärme allein nicht wieder in die waſſerfreie Säure zurückgeführt werden.

§ 211. Man erhält die waſſerhaltige Phosphorſäure direkt beim Auflöſen des Phosphors in Salpeterſäure. Man nimmt 1 Theil Phosphor und 13 Theile Salpeterſäure, die ſo weit mit Waſſer verdünnt iſt, daß ihre Dichtigkeit 1,20 beträgt; man erhitzt das Ganze zuſammen in einer gläſernen Retorte (Fig. 233), deren Hals in eine abgekühlte Vorlage mündet. Unter ſtarker Entwickelung von dunkelrothen Dämpfen verſchwindet der Phos-

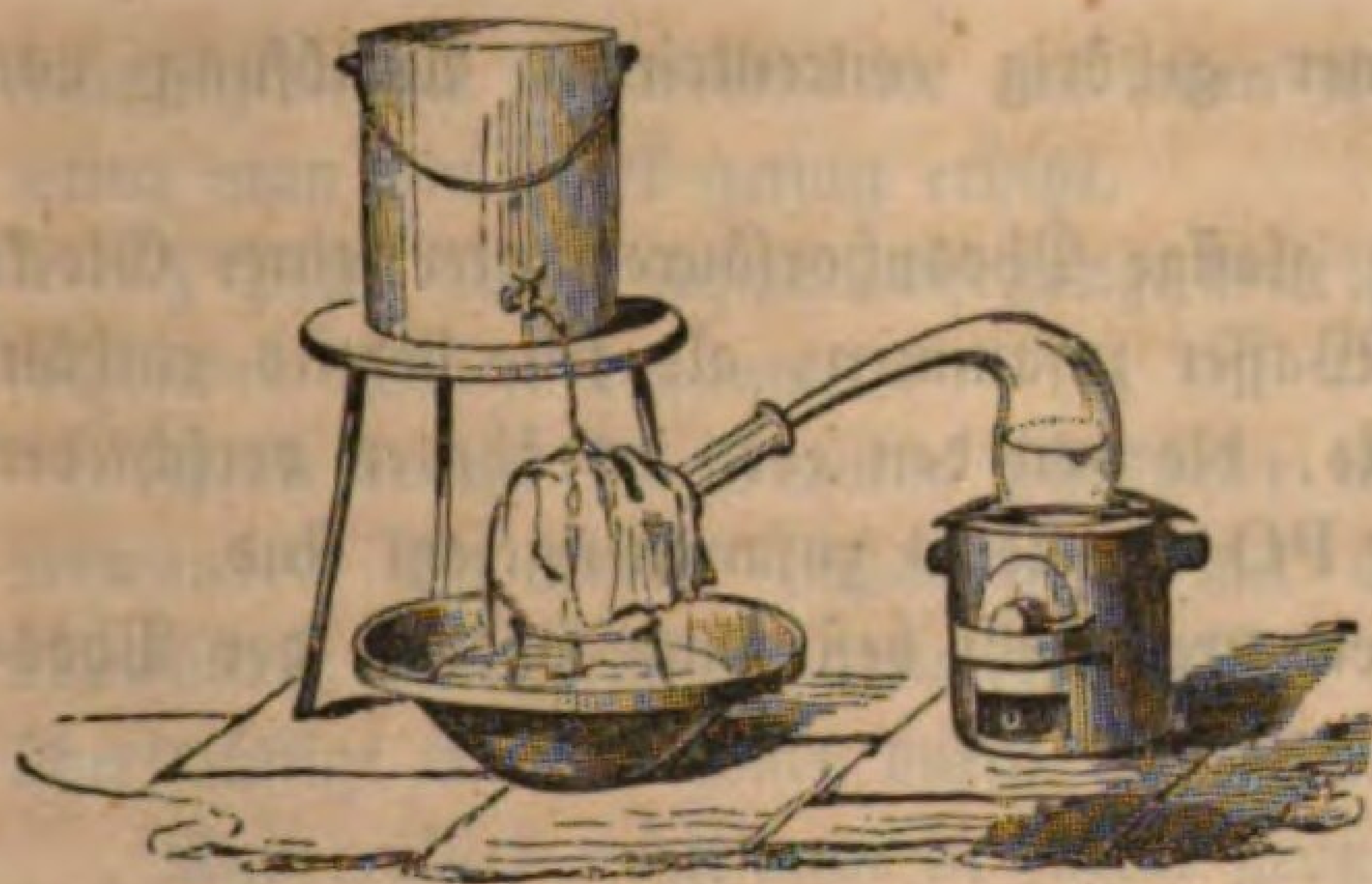


Fig. 233.

phor ſchnell. Wenn die Säure concentrirter iſt, ſo kann die Einwirkung ſo heftig werden, daß die Gaſe und Dämpfe nicht mehr raſch genug durch den Hals der Vorlage entweichen können, und ſo eine Exploſion veranlaſſen, vor der man ſich wegen der ſehr gefährlichen Brandwunden durch Phosphor wohl zu hüten hat. Wenn dagegen die Salpeterſäure ſehr verdünnt iſt, ſo geht die Einwirkung gar zu langſam vor ſich, und es deſtillirt ein Theil der Salpeterſäure über ohne auf den Phosphor zu wirken. Wenn die meiſte Flüſſigkeit in die Vorlage überdeſtillirt iſt, ſo unterbricht man die Deſtillation und gießt das Deſtillat in die Retorte zurück, und deſtillirt es von neuem ab; man nennt dies ein Cohobiren des Deſtillates.

Wenn aller Phosphor völlig aufgelöſt iſt, ſo ſetzt man die Deſtillation fort, bis der Inhalt der Retorte ſyrupdick geworden iſt; dann muß man ihren Inhalt in eine Platinſchale bringen, worin man das Eindampfen beendigt; um nämlich die letzten Portionen Waſſer und Salpeterſäure zu verjagen, muß man ſo ſtark erhitzen, daß bei dieſer Temperatur das Glas der Retorte angegriffen und alſo die Säure unrein werden würde.

Die geſchmolzene Phosphorſäure enthält 11,2 Procent Waſſer; die in dieſem Waſſer enthaltene Menge Sauerſtoff verhält ſich zum Sauerſtoff der waſſerfreien Säure wie 1 : 5; demnach iſt die Formel dieſes Hydrates $PO^5 + HO$.

Läßt man unter einer Glocke glaſige Phosphorſäure mit einer Menge Waſſer ſtehn, die doppelt ſo groß iſt, als die, welche ſie bereits gebunden enthält, ſo verwandelt ſie ſich in eine kryſtalliniſche Maſſe, die ein beſtimmtes Hydrat darſtellt, gebildet nach der Formel: $PO^5 + 3HO$. Kryſtalle deſſelben Hydrates ſetzen

ſich zuweilen aus einer gehörig concentrirten Auflöſung von Phosphorſäure ab.

Bringt man aber glaſige Phosphorſäure unter einer Glocke nur mit eben ſo viel Waſſer zuſammen, als jene bereits enthält, ſo erhält man Kryſtalle, die von den eben erwähnten verſchieden und nach der Formel: $PO^5 + 2HO$ zuſammengeſetzt ſind.

Demnach haben wir drei wohl beſtimmte Hydrate der Phosphorſäure:

1° Monohydratiſche Phosphorſäure ... $PO^5 + HO$
2° Bihydratiſche Phosphorſäure ..... $PO^5 + 2HO$
3° Trihydratiſche Phosphorſäure..... $PO^5 + 3HO$.

Jede einzelne von dieſen Säuren bildet eine Reihe von beſonderen Salzen, die verſchiedene Eigenſchaften zeigen und ſpäter näher von uns betrachtet werden ſollen, wenn wir uns mit den von der Phosphorſäure mit Natron gebildeten Salzen beſchäftigen werden; wir werden dann drei Reihen von phosphorſauren Salzen zu betrachten haben:

1° Einbaſiſch-phosphorſaure Salze .. $PO^5 + RO$
2° Zweibaſiſch-phosphorſaure Salze . $PO^5 + 2RO$
3° Dreibaſiſch-phosphorſaure Salze . $PO^5 + 3RO$.

Man ſtellt die Phosphorſäure bisweilen durch Glühen des phosphorſauren Ammoniaks dar, welches man durch Zerſetzung des ſauren phosphorſauren Kalks mit Ammoniak erhält. Den ſauren phosphorſauren Kalk ſtellt man, wie bei der Bereitung des Phosphors, durch Behandlung der Knochenaſche mit Schwefelſäure dar. Dies Verfahren iſt zwar ſehr billig, jedoch enthält die ſo dargeſtellte Phosphorſäure ſtets ein wenig Ammoniak.

Die Phosphorſäure iſt eine ſehr ſtarke Säure; bei gewöhnlicher Temperatur iſt ſie zwar ſchwächer als Schwefelſäure, bei höheren Temperaturen treibt ſie aber vermöge ihrer geringeren

Flüchtigkeit die Schwefelſäure aus allen ihren Verbindungen aus, wenn man nur ſtark genug erhitzt.

§ 212. Die Zuſammenſetzung der Phosphorſäure läßt ſich folgender Maßen beſtimmen:

Man bringt 10 Gramm Phosphor in einen Glaskolben und verwandelt ihn durch Behandlung mit Salpeterſäure in Phosphorſäure; man verjagt dann die größte Menge Waſſer und die überſchüſſige Salpeterſäure durch Aufkochen.

Andererſeits wägt man in einem großen Platintiegel 100 Gr. reines Bleioxyd ab, ſchüttet dann die Säure aus dem Kolben auf dies Oxyd, worauf man dann den Kolben noch mehrmals mit reinem deſtillirten Waſſer nachſpült. Man dampft dann das Oxyd mit der Säure und ſämmtlichen Waſchwaſſern zur Trockne ein. Der trockne Rückſtand beſteht aus Bleioxyd nebſt phosphorſaurem und ſalpeterſaurem Bleioxyd. Man erhitzt den Tiegel mit dem völlig trocknen Inhalte bis zum Rothglühen; dadurch wird das ſalpeterſaure Bleioxyd völlig zerſetzt und mit den 100 Gr. Bleioxyd bleibt nur das Gewicht q von Phosphorſäure verbunden zurück, welches aus 10 Gramen Phosphor gebildet wurde. Daraus ſchließt man, daß 10 Gramm Phosphor q Gramm Phosphorſäure bilden. So hat ſich ergeben; daß die Phosphorſäure beſteht aus:

Phosphor	44,44
Sauerſtoff	55,56
	100,00.

Die Menge des Waſſers in den Hydraten der Phosphorſäure wird auf die bei der Schwefelſäure (§ 136) angegebene Weiſe beſtimmt.

Phosphorige Säure. PO^3.

§ 213. Wir haben geſehen, daß durch Verbrennung des

Phosphors bei freiem Zutritt von Sauerſtoff oder von atmoſphäriſcher Luft Phosphorſäure gebildet wird. Man kann nun aber dieſe Verbrennung ſo reguliren, daß ſich dabei eine niedrigere Oxydationsſtufe des Phosphors bildet. Dies tritt ein, ſobald man die Luft nur ſehr langſam zu erwärmten Phosphor hinzutreten läßt; es bildet ſich dann nur phosphorige Säure. Dieſen

Fig. 234.

Verſuch führt man auf folgende Art aus: Man bringt ein Stück Phosphor in ein Glasrohr ab (Fig. 234), welches an einem Ende a zu einer ſehr feinen Oeffnung ausgezogen iſt. Das andere Ende b des Rohrs verbindet man mit einem Waſſer-Aſpirator. Man erwärmt den Phosphor und läßt das Waſſer des Aſpirators nur ſehr langſam ausfließen oder auströpfeln. Die Luft dringt durch die enge Mündung in a ein; die geringe Menge derſelben bewirkt durch ihren Sauerſtoff nur eine ſehr langſame Verbrennung des Phosphors zu phosphoriger Säure, die ſich dann als ein pulveriges Sublimat im vorderen Theile des Rohres ab anſammelt. Dies Sublimat läßt ſich auch von einer Stelle zur anderen treiben in der das Rohr erfüllenden Atmoſphäre von Stickgas. Bei Luftzutritt erhitzt entzündet es ſich und verbrennt dann zu Phosphorſäure.

Läßt man ein Stück Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft liegen, ſo iſt er ſtets von einem weißen, im (Dunkeln) leuchtenden Rauch umgeben, der ſich in Berührung mit Waſſer zu einer ſauren Flüſſigkeit verdichtet. Es iſt hauptſächlich phosphorige Säure, die ſich unter dieſen Umſtänden bildet. Will man auf dieſem Wege eine etwas beträchtliche Menge von phosphoriger Säure erhalten, ſo richtet man den Verſuch folgender Maßen ein: Man nimmt eine gewiſſe Anzahl von Glasröhren, wie ab (Fig. 235); dieſe Röhren münden bei b mit einer 1—2 Millimeter weiten Oeffnung; bei a ſind ſie völlig offen.

In jedes Röhrchen ſteckt man ein Phosphorſtäbchen, und ſtellt nun etwa zwanzig Röhrchen ſo gefüllt in einen Trichter (Fig. 236), den man auf eine Flaſche ſtellt, worin ſich etwas Waſſer befindet. Die Flaſche ſteht auf einem Teller; über das

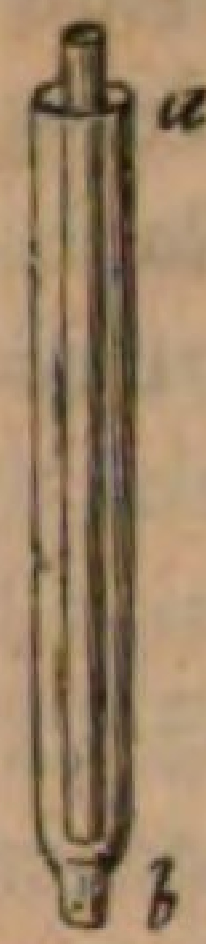


Fig. 235.

Fig. 236.

ganze ſtellt man dann eine oben offene Glocke.

Die Phosphorſtäbchen verbrennen langſam an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; das Produkt dieſer Verbrennung, die phosphorige Säure, ſinkt, da ſie ſchwerer als die Luft iſt, in der Flaſche herab und löſt ſich im Waſſer auf; ſo kann man nach einigen Tagen eine ziemlich concentrirte Auflöſung dieſer Säure erhalten.

Würden die Phosphorſtangen frei in den Trichter zuſammengeſtellt, ſo würde die bei der langſamen Verbrennung des Phosphors entwickelte Wärme die Temperatur an den Stellen, wo die Stangen einander ſehr nahe ſind, hinlänglich erhöhen, um die lebhafte Verbrennung des Phosphors zu bewirken. Es würde dann eine Entzündung ſtatt finden, und hauptſächlich Phosphorſäure gebildet werden. Durch die umgebenden Glasröhren wird dieſe Wirkung aber vermieden, indem ſie die Berührung der Stangen hindern und die Verbrennung verzögern, weil die Luft in dieſem Falle zur Oberfläche des brennbaren Körpers keinen freien Zutritt hat.

Indeſſen enthält die ſo erhaltene Auflöſung ſtets etwas Phosphorſäure, was daher rührt, daß die phosphorige Säure aus der Luft raſch Sauerſtoff aufnimmt und ſich in Phosphorſäure verwandelt.

Sehr reine phosphorige Säure erhält man bei der Zerſetzung von Phosphorchlorür PCl^3 mit Waſſer, wobei ſich 3 Aequivalente Chlorwaſſerſtoff und 1 Aequivalent phosphorige Säure bilden.

Dieſe Zerſetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PCl^3 + 3HO = 3HCl + PO^3.$$

Die phosphorige Säure bleibt mit der Chlorwaſſerſtoffſäure im Waſſer gelöſt, dampft man aber die Flüſſigkeit bis zur

Syrupsdicke ein, ſo entweicht die Chlorwaſſerſtoffſäure; bringt man dann die concentrirte Flüſſigkeit unter den Recipienten der Luftpumpe, ſo geſteht das Ganze oft zu einer kryſtalliniſchen Maſſe. Dieſe Kryſtalle ſind ein Hydrat der phosphorigen Säure; ihre Formel iſt:

$$PO^3 + 3HO.$$

Wollte man das Abdampfen in der Wärme noch weiter fortſetzen, ſo würde ſich bald eine Zerſetzung der Säure zu erkennen geben; es entwickelt ſich dann nämlich ein Gemenge von Waſſerſtoffgas und von Phosphorwaſſerſtoffgas, welches letztere ſich an der Luft entzündet, man findet dann Phosphorſäure in der Flüſſigkeit. Das Waſſer und die phosphorige Säure zerſetzen ſich nämlich gleichzeitig; ein Theil des Waſſerſtoffs, der von der Zerſetzung des Waſſers herrührt, entweicht als ſolcher; ein anderer Theil deſſelben verbindet ſich mit dem Phosphor der zerſetzten phosphorigen Säure, und der Sauerſtoff dieſer Säure, ſo wie der von der Zerſetzung des Waſſers herſtammende, verbindet ſich mit noch unzerſetzter phosphoriger Säure und verwandelt dieſe in Phosphorſäure.

§ 214. Man bereitet bisweilen die phosphorige Säure auf dieſe Weiſe, daß man Chlor auf Phosphor wirken läßt bei Gegenwart von Waſſer. Zu dieſem Zwecke bringt man auf den Boden eines Probirglaſes (Fig. 237) eine gewiſſe Menge Phosphor und darüber eine Schicht Waſſer. Man erhält das Probirglas in einem Waſſerbade auf einer Temperatur von etwa 40—50°, damit der Phosphor flüſſig bleibt; man leitet das Chlorgas dann durch ein Glasrohr

Fig. 237.

bis auf den Boden des Probirglaſes. Das Chlor verbindet ſich zuerſt mit dem Phosphor; das entſtandene Phosphorchlorür wird dann aber in Berührung mit Waſſer ſogleich in phosphorige Säure und in Chlorwaſſerſtoffſäure zerſetzt. Es iſt indeſſen ſehr ſchwierig auf dieſe Weiſe ſehr reine phosphorige Säure zu erhalten, weil ein Ueberſchuß von Chlorgas bei Gegenwart von Waſſer die phosphorige Säure ſehr raſch in Phosphorſäure verwandelt.

§ 215. Die Zuſammenſetzung der phosphorigen Säure läßt ſich aus der des Phosphorchlorürs ableiten. Wir haben nämlich geſehn, daß bei der Zerſetzung des Phosphorchlorürs in Berührung mit Waſſer ſeine drei Aequivalente Chlor durch 3 Aequivalente Sauerſtoff erſetzt werden. Wenn wir alſo die Zuſammenſetzung des Phosphorchlorürs kennten, ſo würde es leicht ſein, falls uns die Zahlenwerthe der Aequivalente des Sauerſtoffs und des Chlors bekannt ſind, die Zuſammenſetzung der phosphorigen Säure zu berechnen.

Nun läßt ſich die Zuſammenſetzung des Phosphorchlorürs auf folgende Weiſe ſehr genau beſtimmen:

Geſetzt man nähme 10 Gr. Phosphorchlorür, ſchüttelte dies in einer Flaſche mit gut eingeriebenem Glasſtöpſel mit deſtillirtem Waſſer, fällte die erhaltene Löſung mit überſchüſſig zugeſetztem ſalpeterſaurem Silberoxyd, und beſtimmte das Gewicht des Niederſchlages, ſo würde man ſein Gewicht = 31,085 Gr. finden, worin 7,686 Gr. Chlor enthalten wären; folglich enthalten 100 Gr. Phosphorchlorür:

Chlor	76,86
Phosphor	23,14
	100,00.

oder	1	Aeq. Phosphor	400,0
	3	= Chlor	1329,6
	1	= Phosphorchlorür ..	1729,6.

Da nun die phosphorige Säure aus dem Phosphorchlorür entſteht, indem das Chlor des letzteren durch eine aequivalente Menge Sauerſtoff erſetzt wird, ſo muß jene Säure nothwendig enthalten:

1 Aeq.	Phosphor	400,0	57,14
3 „	Sauerſtoff	300,0	42,86
1 „	Phosphorige Säure	700,0	100,00.

Unterphosphorige Säure. PO.

§ 216. Beim Kochen des Phosphors mit einer Auflöſung von Kali, Natron, Baryt, oder mit Kalkmilch wird Waſſer zerſetzt; unter Entwickelung von Phosphorwaſſerſtoffgas, bildet ſich ein unterphosphorigſaures Salz der angewandten Baſis, welches dabei in der Flüſſigkeit gelöſt bleibt. Der nämliche Vorgang findet ſtatt, wenn man Phosphorcalcium oder Phosphorbaryum durch Waſſer zerſetzt.

Die freie unterphosphorige Säure läßt ſich leicht aus dem unterphosphorigſaurem Baryt darſtellen; man braucht nur die wäſſrige Löſung dieſes Salzes mit tropfenweiſe vorſichtig zugeſetzter Schwefelſäure genau auszufällen. Man kann darauf die abfiltrirte Flüſſigkeit bis zur Syrupsdicke abdampfen; zum Kryſtalliſiren läßt ſie ſich indeſſen nicht bringen. Erwärmt man dieſe ſyrupsdicke Flüſſigkeit nun noch weiter, ſo zerſetzt ſich dieſe unterphosphorige Säure, wobei ſich dann ſelbſt entzündliches Phosphorwaſſerſtoffgas entwickelt und Phosphorſäure im Rückſtande bleibt.

Die unterphosphorige Säure zieht mit großer Begierde Sauerſtoff an; ſie reducirt eine Menge von Metalloxyden; die Oxyde des Queckſilbers und Kupfers werden durch ſie zu Metall reducirt. Schon bei ſchwacher Erwärmung zerſetzt ſie concentrirte

Schwefelſäure; es entwickelt ſich dabei monothionige Säure und Schwefel wird ausgeſchieden.

Die unterphosphorige Säure bildet mit Baſen beſtimmte Salze, von denen mehrere ſehr gut kryſtalliſiren. Man erhält ſie leicht durch Zerlegung des unterphosphorigſauren Baryts mit dem ſchwefelſauren Salze von der Baſis, die man mit unterphosphoriger Säure verbinden will.

Die Zuſammenſetzung der unterphosphorigen Säure wird aus der Analyſe der unterphosphorigſauren Salze abgeleitet; man hat auf dieſem Wege gefunden, daß ſie beſteht aus:

1 Aeq	Phosphor	400,0	80,00
1 "	Sauerſtoff	100,0	20,00
1 "	unterphosphorige Säure .	500,0	100,00.

Es muß aber wohl beachtet werden, daß die Analyſe in allen bisher unterſuchten Salzen der unterphosphorigen Säure einen Gehalt an Waſſer ergeben hat, was ſich ihnen nicht ohne Zerſetzung entziehen läßt. Es iſt möglich, daß die Elemente dieſes Waſſers wirklich zur Conſtitution der Säure gehörig und erforderlich ſind; dann würde die Formel dieſer Säure nicht ſo einfach ſein, wie oben angegeben iſt.

Phosphoroxyd.

§ 217. Läßt man ein Stück Phosphor in einer kleinen Schale an der Luft oder im Sauerſtoffgaſe verbrennen, ſo findet man nach der Verbrennung ſtets einen rothen Rückſtand, der zum größten Theile aus einem Oxyde des Phosphors beſteht, welches weniger Sauerſtoff enthält, als die unterphosphorige Säure; ſo erhalten iſt dies Oxyd aber ſtets mit viel Phosphorſäure gemiſcht.

Reiner erhält man das Phosphoroxyd, wenn man in ein Probirglas (Fig. 238), welches mit warmen Waſſer gefüllt iſt, etwas Phosphor bringt; wenn er geſchmolzen iſt, ſo leitet man einen Strom von Sauerſtoffgas auf den Boden der Flaſche. Der Phosphor brennt dann unter dem Waſſer mit Flamme; es bildet ſich Phosphorſäure, die ſich im Waſſer auflöſt, und Phosphoroxyd, was

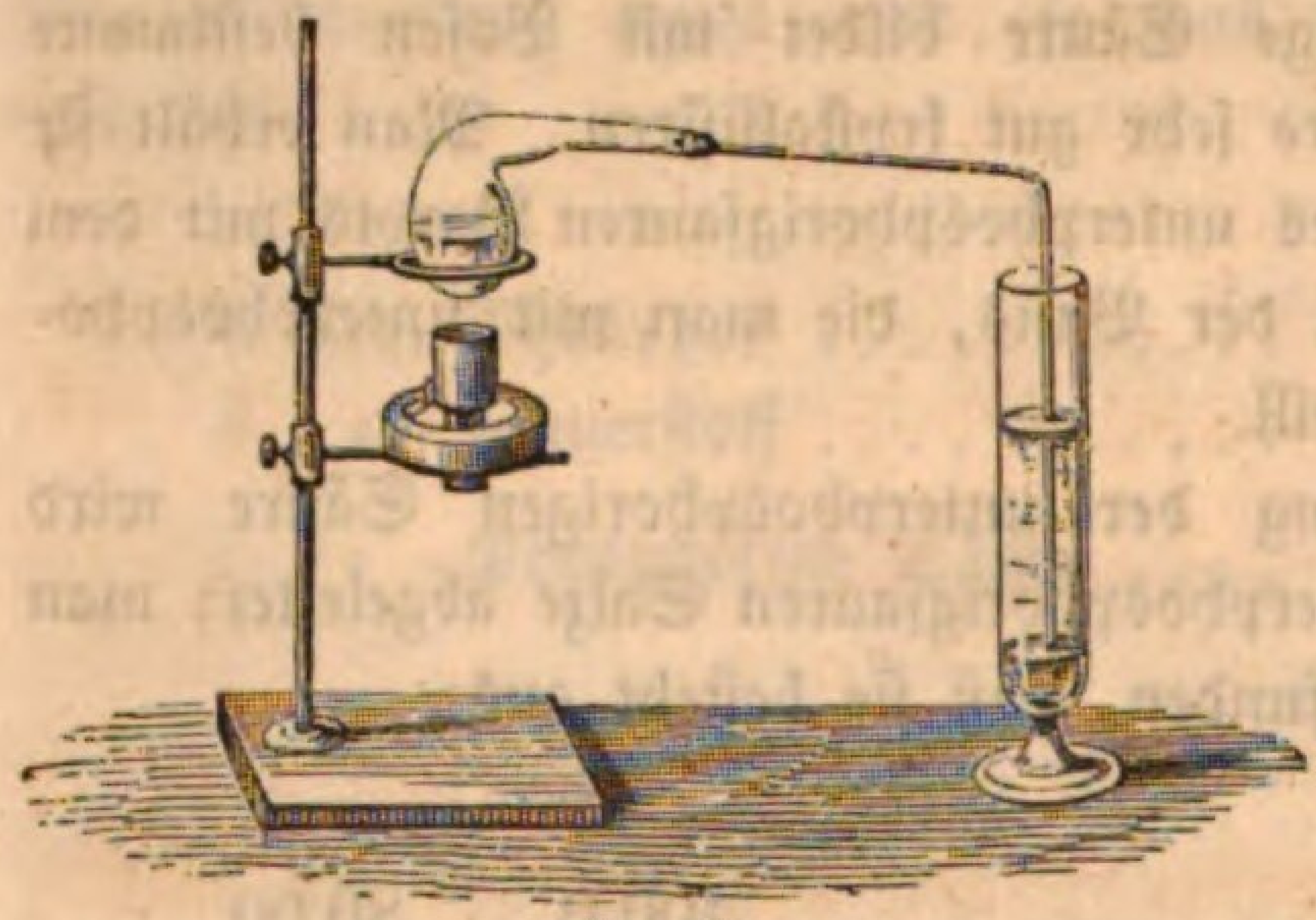


Fig. 238.

in rothen Flocken in der Flüſſigkeit ſchwimmt. Man filtrirt dieſe Flocken ab, trocknet ſie raſch zwiſchen Fließpapier, nachdem man ſie gut ausgewaſchen hat, und zieht nun den freien Phosphor, der noch beigemengt iſt, durch Schwefelkohlenſtoff (Kohlenſulfid) aus.

Das Phosphoroxyd nimmt ſehr raſch Sauerſtoff aus der Luft auf und geht dadurch endlich in Phosphorſäure über. Wird es bei Abſchluß der Luft erhitzt, ſo zerſetzt es ſich in Phosphor und Phosphorſäure.

Wenn Phosphor mit wenig Phosphoroxyd mechaniſch gemengt iſt, ſo iſt er viel leichter entzündlich, als wenn er rein iſt. Es iſt deßhalb ſchon oben bemerkt, daß man ſolche Gemenge, wie man ſie in Laboratorien manchmal erhält beim Schmelzen von alten Phosphorrückſtänden, mit größter Vorſicht handhaben muß.

Um die Zuſammenſetzung des Phosphoroxydes zu beſtimmen, verwandelt man ein beſtimmtes Gewicht deſſelben, z. B. einen Gramm, mittelſt Salpeterſäure in Phosphorſäure. Man ſetzt der Flüſſigkeit dann ein bekanntes Gewicht p von Bleioxyd zu, welches mehr als hinreichend ſein muß, um alle gebildete Phosphorſäure zu ſättigen, verdampft zur Trockne und glüht den Rückſtand, bis ſich keine dunkelrothen Dämpfe mehr entwickeln. Geſetzt das Gewicht dieſes Rückſtandes ſei p′, ſo muß natürlich (p′—p) das

Gewicht der gebildeten Phosphorſäure ſein. Da wir die Zuſammenſetzung der Phosphorſäure kennen, ſo kennen wir damit auch das Gewicht q des Phosphors, welcher in (p′—p) Phosphorſäure enthalten iſt. Der Verſuch ergiebt alſo, daß 1 Gramm Phosphoroxyd enthält q Phosphor und 1—q Sauerſtoff. Die verſchiedenen auf dieſe Weiſe ausgeführten Analyſen des Phosphoroxydes haben ſo verſchiedene Zuſammenſetzungen ergeben, daß ſeine wahre Formel noch ungewiß iſt.

Rückblick auf die Verbindungen des Phosphors mit Sauerſtoff. — Aequivalent des Phosphors.

§ 218. Die drei beſtimmten Verbindungen des Phosphors mit Sauerſtoff zeigen folgende Zuſammenſetzung:

Unterphosphorige Säure .	Phosphor ..	80,00
	Sauerſtoff ..	20,00
		100,00
Phosphorige Säure	Phosphor ..	57,14
	Sauerſtoff ..	42,86
		100,00
Phosphorſäure	Phosphor ..	44,44
	Sauerſtoff ..	55,56
		100,00

Bezieht man die Zuſammenſetzung dieſer Subſtanzen auf 100 Theile Phosphor, ſo ergiebt ſich folgendes:

Unterphosphorige Säure .	Phosphor ..	100,00
	Sauerſtoff ..	25,00
		125,00

Phosphorige Säure	Phosphor ..	100,00
	Sauerſtoff ..	75,00
		175,00
Phosphorſäure	Phosphor ..	100,00
	Sauerſtoff ..	125,00
		225,00

Die Sauerſtoffmengen, welche in dieſen drei Verbindungen mit der gleichen Menge Phosphor verbunden ſind, verhalten ſich zu einander, wie die Zahlen 1 : 3 : 5. Die möglichſt einfachen Formeln für jene Verbindungen ſind alſo:

Unterphosphorige Säure ...	PO
Phosphorige Säure	PO^3
Phosphorſäure	PO^5

Das Aequivalentgewicht des Phosphors wird ſich demnach aus einer jeden der folgenden drei Proportionen ergeben:

$$\left.\begin{array}{l} 20{,}00 : 80{,}00 = 100 : x \\ 42{,}86 : 57{,}14 = 300 : x \\ 55{,}56 : 44{,}44 = 500 : x \end{array}\right\} \text{daraus: } x = 400{,}00$$

Den Aequivalentgewichten jener drei Verbindungen entſprechen alſo folgende Zahlenwerthe:

Unterphosphorige Säure ...	$PO = 500{,}00$
Phosphorige Säure	$PO^3 = 700{,}00$
Phosphorſäure	$PO^5 = 900{,}00$

Wir haben nun dieſe theoretiſchen Aequivalentgewichte mit

denjenigen Zahlenwerthen zu vergleichen, welche die Analyſe der Salze unmittelbar ergeben hat.

Die Analyſe des unterphosphorigſauren Bleioxydes hat für das Aequivalent der unterphosphorigen Säure die Zahl 500,0 ergeben, wonach dann allerdings die Formel PO dieſer Säure zukommt.

Ebenſo hat die Unterſuchung der phosphorigſauren Salze Reſultate geliefert, wodurch die Formel PO^3 für die phosphorige Säure beſtätigt wird.

Was nun die Phosphorſäure anbetrifft, ſo wird ſich ſpäter zeigen, daß dieſe Säure mit der nämlichen Baſis mehrere Reihen von Salzen bildet, ſo daß wir drei Klaſſen von ihnen annehmen müſſen:

1° Salze, worin 1 Aeq. Säure 3 Aeq. Baſis ſättigt.
2° Salze, worin 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Baſis ſättigt.
3° Salze, worin 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Baſis ſättigt.

Als Zahlenwerth ergiebt ſich für das Aequivalent der Phosphorſäure aus der Analyſe dieſer verſchiedenen Salze, inſofern man auf die verſchiedenen eben angegebenen Sättigungsgrade Rückſicht nimmt, immer 900,00. Dies Reſultat der ausführlichen Unterſuchung der phosphorſauren Salze geſtattet uns wohl PO^5 als Formel der Phosphorſäure anzunehmen.

Die Dichtigkeit des Phosphordampfes iſt durch den direkten Verſuch zu 4,326 gefunden. Das Volum von Phosphorgas welches einem Volum-Aequivalente deſſelben entſpricht kann leicht durch Rechnung gefunden werden: wir gehen von der phosphorigen Säure aus, die wir als aus 1 Aeq. Phosphor und 3 Aeq. Sauerſtoff gebildet betrachten. Die 3 Sauerſtoffäquivalente entſprechen 3 Volumen deſſelben, welche 3. (1,1056) = 3,3168 wiegen. Danach iſt uns die Proportion gegeben:

$$300 : 400 = 3,3168 : x$$

Hieraus ergiebt ſich für das Gewicht des mit drei Volum Sauerſtoffgas verbundenen Phosphorgaſes die Zahl $x = 4{,}4224$, was von dem Ergebniſſe des direkten Verſuches 4,326 nur wenig abweicht. Die phosphorige Säure enthält alſo 3 Vol. Sauerſtoff und 1 Vol. Phosphordampf, ſo daß das Aequivalent des gasförmigen Phosphors einem Volum deſſelben entſpricht.

Nach der Atomentheorie ſchreibt man die Verbindungen des Phosphors mit Sauerſtoff folgender Maßen:

Unterphosphorige Säure ...	P^2O	oder	PO
Phosphorige Säure	P^2O^3		PO^3
Phosphorſäure	P^2O^5		PO^5

Zwei Atome Phosphor entſprechen alſo unſerem Aequivalente, wonach das Atomgewicht des Phosphors = 200,0 iſt. Dieſe Zuſammenſetzungsweiſe iſt deshalb angenommen, weil danach die Verbindungen des Phosphors mit Sauerſtoff und mit Waſſerſtoff Formeln bekommen, welche denen der entſprechenden Verbindungen des Stickſtoffs analog ſind.

Ginge man von der Annahme aus (§ 88), daß alle einfachen Gaſe bei gleichem Volum eine gleiche Zahl von Atomen enthielten, ſo würde man zu ganz anderen atomiſtiſchen Formeln gelangen. Die Zuſammenſetzung der Phosphorſäure iſt nämlich ganz verſchieden von der der Salpeterſäure; während die Phosphorſäure aus 5 Volumen Sauerſtoff und 1 Vol. Phosphor beſteht, enthält die Salpeterſäure 5 Vol. Sauerſtoff auf 2 Vol. Stickſtoff. Wenn man alſo der Salpeterſäure die Formel: N^2O^5 giebt, ſo müßte man, obiger Annahme conſequent, der Phosphorſäure die Formel PO^5 geben; wodurch dann freilich die Formeln dieſer beiden Säuren, wie die der anderen entſprechenden Verbindungen von Stickſtoff und Phosphor ihre Aehnlichkeit verlieren würden.

Verbindungen des Phosphors mit Waſſerſtoff.

§ 219. Phosphor und Waſſerſtoff können ſich in drei Verhältniſſen mit einander verbinden; ſo entſteht: 1° eine gasförmige Verbindung, Phosphorwaſſerſtoffgas; 2° eine flüſſige, an Phosphor reichere Verbindung; 3° eine feſte Verbindung, die den Phosphor im ſtärkſten Verhältniſſe enthält.

Das Phosphorwaſſerſtoffgas läßt ſich auf verſchiedene Weiſe darſtellen:

Man füllt einen kleinen Kolben (Fig. 239) zu drei Viertel ſeines Inhalts mit einer concentrirten Aetzkalilöſung, bringt einige Stücke Phosphor hinzu und erhitzt dann. Es entwickeln ſich bald kleine Gasblaſen, die, ſo wie ſie an die Luft kommen, ſich entzünden. Bevor man das Ableitungsrohr auf dem Kolben befeſtigt, läßt man etwas Gas entweichen, um die Luft aus dem Kolben auszutreiben. Dieſe Vorſichtsmaßregel darf nicht verſäumt werden, weil ſonſt das entwickelte Gas in Berührung mit der Luft des Kolbens ſich von ſelbſt entzünden und dadurch eine Exploſion veranlaſſen könnte. Man ſenkt die Mündung des Gasleitungsrohrs etwas unter Waſſer; jede Blaſe entzündet ſich dann, ſowie ſie an die Luft tritt und bildet einen Ring von weißem Rauch, der ſich ſtets mehr erweitert, ſo wie er ſich mehr in der Luft erhebt; wenn die Luft recht ſtill iſt, ſo werden dieſe Ringe ſehr regelmäßig. Läßt man einzelne Blaſen des Gaſes in eine Glocke mit Sauerſtoffgas eintreten, ſo wird die Verbrennung viel lebhafter; bei dieſem Verſuche darf aber das Gas nur in kleinen Blaſen und nicht ſo raſch

Fig. 239.

in die Glocke gelangen, weil ſonſt leicht eine Exploſion eintreten könnte.

Die Theorie jenes Vorganges iſt folgende: der Phosphor kann für ſich allein das Waſſer nicht zerſetzen; aber bei Gegenwart von Kali tritt z. B. die Verwandtſchaft dieſer Baſe zu der hiebei gebildeten unterphosphorigen Säure mit ins Spiel, ſo daß nun eine Zerſetzung des Waſſers ſtatt findet, ebenſo wie, bei der Bereitung von Waſſerſtoff, die Gegenwart der Schwefelſäure eine Zerſetzung des Waſſers durch das Zink bei gewöhnlicher Temperatur bedingt (§ 69). Ein Theil des Phosphors verbindet ſich mit dem Sauerſtoff des Waſſers, um unterphosphorige Säure zu bilden, die mit dem Kali unterphosphorigſaures Kali bildet; der Waſſerſtoff bildet mit einem anderen Theile des Phosphors Phosphorwaſſerſtoffgas.

Das ſo erhaltene Gas enthält oftmals freies Waſſerſtoffgas, was man dadurch finden kann, daß man das Gas mit einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Kupferoxyd in Berührung bringt, von der das Phosphorwaſſerſtoffgas völlig abſorbirt wird, während das Waſſerſtoffgas zurückbleibt. Die Gegenwart dieſes letzteren erklärt ſich folgender Maßen: wenn man eine Auflöſung von unterphosphorigſaurem Kali mit überſchüſſigem Kali kocht, ſo findet eine Zerſetzung von Waſſer ſtatt; der Sauerſtoff tritt an die unterphosphorige Säure; es entſteht phosphorſaures Kali und Waſſerſtoffgas wird entwickelt. Man ſieht alſo leicht ein, daß dieſe Zerſetzung, gleichzeitig mit der erſten, bei der eben beſchriebenen Darſtellungsweiſe ſtatt finden muß.

Die Auflöſung vom Kali kann durch Kalkhydrat erſetzt werden. Man rührt hiezu Kalkhydrat mit Waſſer zu einem Teig an, aus dem man kleine Kugeln formt, in jede ſchließt man ein Stück Phosphor ein. Man legt dann eine gewiſſe Anzahl dieſer Kugeln in einen kleinen Kolben, den man erwärmt. Der Phosphor ſchmilzt dann und es tritt eine ganz ähnliche Zerſetzung ein, wie die eben beſchriebene.

Das beſte Verfahren, wodurch man das Gas am reinſten erhält, beſteht aber darin, daß man Phosphorcalcium durch Waſſer zerſetzt. Man erhält dies Phosphormetall, wenn man Kalk in

einem Strome von Phosphorgas erhitzt. Man formt Kugeln aus Kalkhydrat und glüht dieſe, füllt dann damit ein Rohr aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe, welches an einem Ende geſchloſſen iſt, auf den Boden dieſes Endes legt man einige Stücke Phosphor. Wenn man dann das Rohr, ſo weit es mit Kalk gefüllt iſt, zum Rothglühen erhitzt hat, bringt man auch an das Ende, worin ſich der Phosphor befindet, einige Kohlen; der Phosphor geht dann dampfförmig durch das Rohr und verbindet ſich mit dem Kalk.

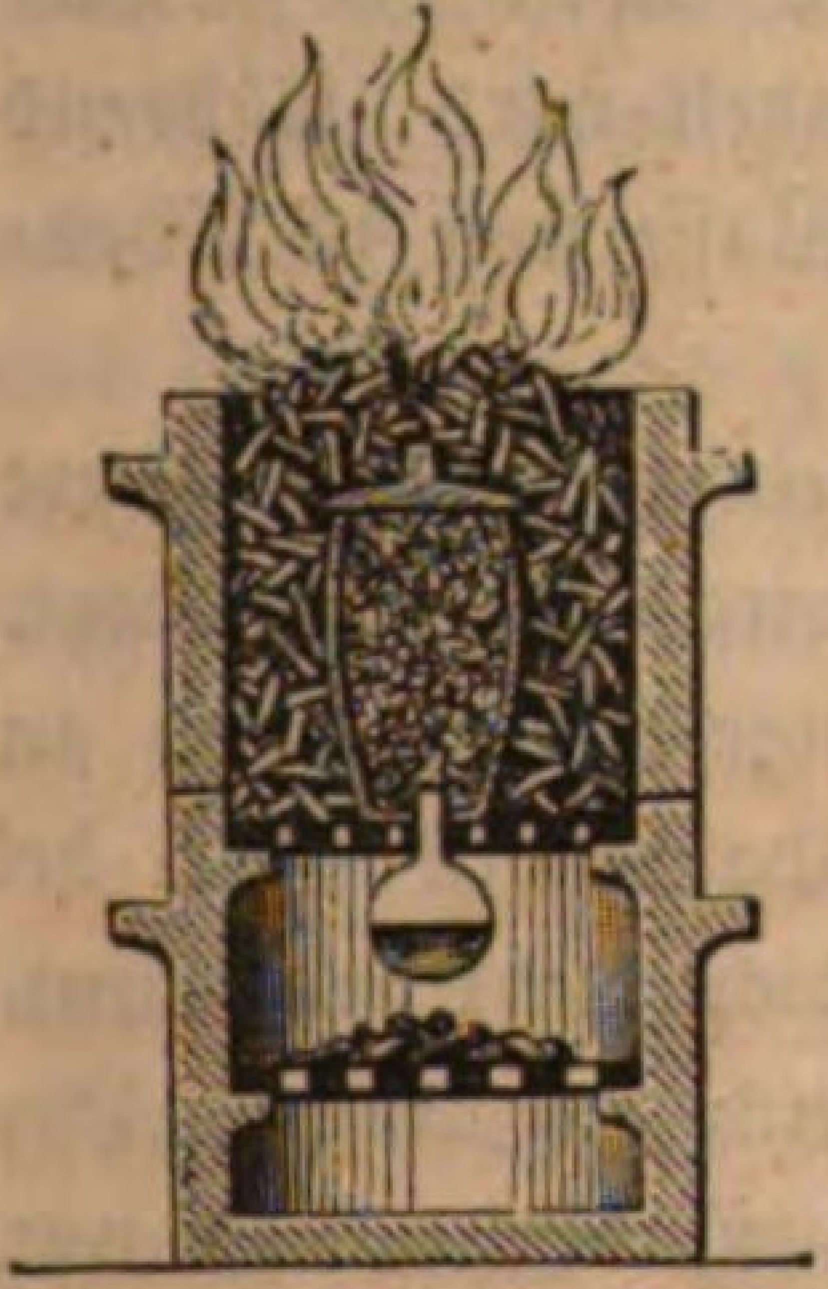


Fig. 240.

Will man eine größere Menge Phosphorcalcium bereiten, ſo verfährt man ſo: Man füllt einen irdenen Tiegel, der am Boden durchbohrt iſt (Fig. 240) mit Kalkkugeln; in das Loch im Boden des Tiegels befeſtigt man den Hals eines kleinen Kölbchens mit Phosphor. Man ſtellt den Tiegel auf den Roſt eines Ofens, ſo daß das Kölbchen mit Phosphor ſich unterhalb des Roſtes befindet, erhitzt den Tiegel bis zum lebhaften Rothglühen, und legt dann einige Kohlen unter den Kolben, ſo daß der Phosphor langſam abdeſtillirt. Indem nun ſeine Dämpfe durch den Tiegel ſtreichen, verbinden ſie ſich mit dem Kalk.

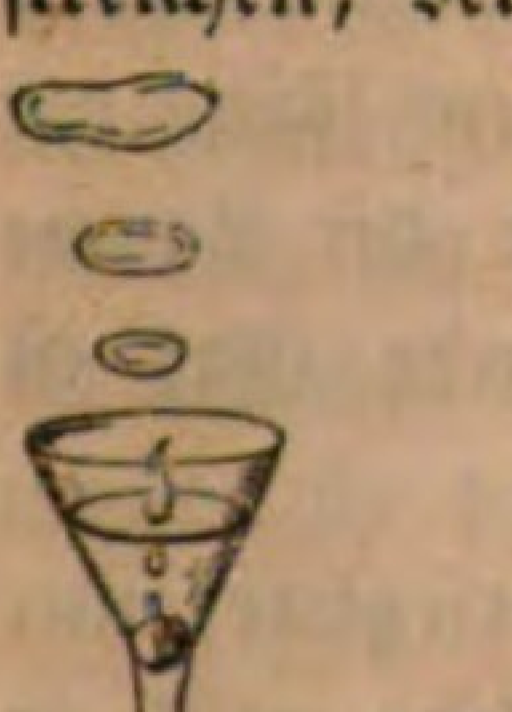


Fig. 241.

Man braucht das Phosphorcalcium nur in Waſſer zu werfen (Fig. 241), ſo beginnt die Zerſetzung unmittelbar und es entwickelt ſich ſelbſtentzündliches Phosphorwaſſerſtoffgas.

§ 220. Das Phosphorwaſſerſtoffgas iſt ein farbloſes Gas, von höchſt unangenehmen und ganz eigenthümlichen Geruche. Seine Dichtigkeit beträgt 1,185; in Waſſer iſt es nur ſehr wenig löslich. Wenn man dies Gas einige Zeit über Queckſilber aufbewahrt, ſo erleidet es eine merkwürdige Verwandlung. Auf den Wänden der Glocke ſetzt ſich ein unbedeutender brauner Abſatz ab, und das Gas hat nun die Eigenſchaft verloren, daß es ſich in Berührung mit der Luft von ſelbſt entzündet. Das Volum des Gaſes ändert ſich hiebei kaum, und die Analyſe deſſelben ergiebt

vor wie nach dieſer Verwandlung faſt ganz genau dieſelbe Zuſammenſetzung.

Man erhält dies nicht ſelbſtentzündliche Gas auch direkt, wenn man Phosphorcalcium nicht durch Waſſer, ſondern durch Chlorwaſſerſtoffſäure zerſetzt; ferner auch beim Erhitzen von unterphosphoriger und von phosphoriger Säure. Dieſe Säuren enthalten nämlich Waſſer; durch Einwirkung der Wärme zerſetzen ſich Säure und Waſſer gleichzeitig, wobei außer dem Waſſer ein Theil der Säure ſeinen Sauerſtoff an einen andern Theil der Säure abgiebt, der dadurch in Phosphorſäure verwandelt wird, während der ſo freigewordene Phosphor ſich mit dem Waſſerſtoff zu Phosphorwaſſerſtoffgas verbindet.

Dies verſchiedene Verhalten des auf die eine oder die andere Weiſe dargeſtellten Phosphorwaſſerſtoffgaſes, wird dadurch bedingt, daß in dem ſelbſtentzündlichen Gaſe eine geringe Menge eines an Phosphor reicheren Phosphorwaſſerſtoffs enthalten iſt, der bei niedriger Temperatur zu einem Liquidium verdichtet werden kann, welches ſich in Berührung mit der Luft ſogleich entzündet. Um dieſes abzuſcheiden, braucht man das ſelbſtentzündliche Gas nur durch ein Uförmiges Rohr zu leiten, welches ſich in einer Kältemiſchung befindet, wobei ſich dann zugleich Waſſer verdichtet, welches feſt wird, nebſt einer farbloſen Flüſſigkeit, die man trennen kann, indem man ſie in den Theil des Rohrs fließen läßt, wo kein Waſſer gefroren iſt, worauf man das Rohr vor der Lampe ſchließt. Das aus dem Uförmigen Rohr ausſtrömende Gas iſt nicht mehr ſelbſtentzündlich.

Der liquide Phosphorwaſſerſtoff iſt ſehr leicht zerſetzbar, nur im Dunkeln erhält er ſich, im Lichte zerſetzt er ſich ſehr raſch in Phosphorwaſſerſtoffgas und einen feſten orangegelben Körper, der die dritte Verbindung von Phosphor und Waſſerſtoff darſtellt, welche noch mehr Phosphor enthält, als die flüſſige. Es iſt dies derſelbe Körper, welcher ſich an den Wänden der Glasglocken abſetzt, worin man ſelbſtentzündliches Phosphorwaſſerſtoffgas aufbewahrt, welches dann eben dadurch jene Eigenſchaft verliert.

Der liquide Phosphorwaſſerſtoff zerſetzt ſich in Berührung mit gewiſſen Säuren, wie z. B. Chlorwaſſerſtoffſäure noch viel

leichter; daher erhält man bei der Zerſetzung des Phosphorcalcium mit Chlorwaſſerſtoffſäure ſtets das nicht ſelbſtentzündliche Gas.

Das reine Phosphorwaſſerſtoffgas, wohl befreit von liquidem Phosphorwaſſerſtoff, entzündet ſich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht von ſelbſt; es bedarf aber keiner bedeutenden Temperaturerhöhung, um es leicht entzündlich zu machen; auf 100° erwärmt, entzündet es ſich an der Luft.

Viele Körper nehmen dem Phosphorwaſſerſtoffgas ſehr raſch ſeine Selbſtentzündlichkeit; dies ſind diejenigen, welche die liquide Verbindung leicht zerſetzen. Andere Körper, vorzüglich oxydirende, wie Stickoxyd u. m. a., ſtellen dagegen die Selbſtentzündlichkeit des Gaſes wieder her, indem ſie eine kleine Portion Phosphorwaſſerſtoffgas zerſetzen, wobei ſie ihm einen Theil ſeines Waſſerſtoffs entziehen, und ſo etwas von der flüſſigen Verbindung bilden, die dann dampfförmig dem übrigen Gaſe beigemengt wird.

Ein ſehr einfacher Verſuch beweiſt, daß es nur die Gegenwart des Dampfes vom liquiden Phosphorwaſſerſtoff im Phosphorwaſſerſtoffgaſe iſt, wodurch letzteres an der Luft ſelbſt entzündlich wird. Man kann nämlich allen brennbaren Gaſen dieſe Eigenſchaft mittheilen, wenn man in ihnen nur etwas liquiden Phosphorwaſſerſtoff verdampfen läßt. Man braucht nur einen Tropfen des liquiden Phosphorwaſſerſtoffs in einer Glocke voll Waſſerſtoffgas verdunſten zu laſſen, ſo erhält man ein Gemenge, welches ſich an der Luft unmittelbar entzündet. Indem nämlich die Dämpfe des liquiden Phosphorwaſſerſtoffs ſich entzünden, übertragen ſie die Verbrennung auch gleich auf das Waſſerſtoffgas.

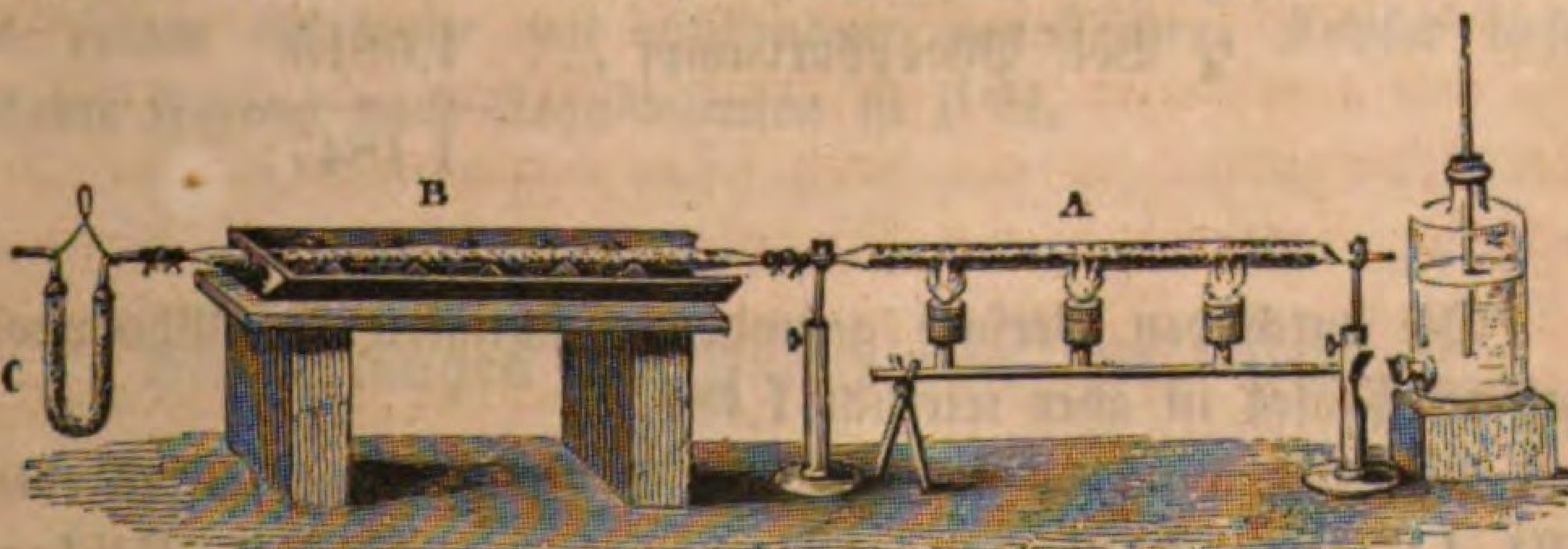


Fig. 242.

§ 221. Man analyſirt das Phosphorwaſſerſtoffgas, indem

man es zuerſt durch ein rothglühendes, mit Kupfer gefülltes Rohr A leitet, wo das Gas zerſetzt wird, das Kupfer nimmt den Phosphor auf, wobei der Waſſerſtoff frei wird. Dieſer gelangt nun in ein zweites rothglühendes mit Kupferoxyd gefülltes Rohr B, worin er verbrannt wird. Das dadurch gebildete Waſſer wird im Rohr C durch den mit Schwefelſäure benetzten Bimſtein verdichtet. Das erſte Rohr A iſt vor dem Verſuche gewogen; man wägt es nachher wieder; ſeine Gewichtszunahme giebt die Menge des Phosphors. Damit das Rohr A während des Verſuchs nicht verdorben wird, erhitzt man es über den Weingeiſtlampen, deren Anordnung die Figur zeigt. Vor dem Verſuche müſſen die Röhren mit Stickgas gefüllt werden, und nach Beendigung desſelben muß ebenfalls das in ihnen enthaltene Gas durch Stickgas verdrängt werden. Mit Hülfe eines mit Stickgas gefüllten Gaſometers, der mit dem Ende a des Rohrs A in Verbindung geſetzt wird, iſt jenes leicht auszuführen. Auf dieſem Wege hat ſich gefunden, daß 100 Gewichtstheile Phosphorwaſſerſtoffgas enthalten

Waſſerſtoff	8,57
Phosphor	91,43
	100,00.

Dieſer Zuſammenſetzung entſpricht folgende nach Volumen:

1½ Vol. Waſſerſtoff.......	0,1032
¼ Vol. Phosphordampf ...	1,0815
	1,1847;

Die durch den Verſuch gefundene Dichtigkeit des Phosphorwaſſerſtoffgaſes iſt aber wirklich 1,185.

Wir haben früher geſehen, daß 1 Vol. Ammoniakgas ebenfalls 1½ Vol. Waſſerſtoffgas enthält, aber ½ Vol. Stickgas, während das Phosphorwaſſerſtoffgas nur ¼ Vol. Phosphordampf enthält. Wir ſagten oben, daß die analogen Verbindungen des

Stickſtoffs und des Phosphors ſich völlig entſprechen; ſo daß ſich hier zwiſchen Ammoniak und Phosphorwaſſerſtoff eine ganz ähnliche Anomalie zeigt, wie zwiſchen Schwefelwaſſerſtoff und Waſſerdampf (§ 152). Man ſucht dieſe Anomalie dadurch zu beſeitigen, daß man ſagt, ein Molekül Phosphordampf werde durch eine Gruppe von zwei chemiſchen Molekülen gebildet.

Wir haben die Zahl 400,0 als Aequivalent-Gewicht des Phosphors angenommen und wollen deshalb auf dies Gewicht von Phosphor die Zuſammenſetzung des Phosphorwaſſerſtoffs berechnen aus der Proportion

$$91{,}43 : 8{,}57 = 400 : x,$$

woraus:

$$x = 37{,}50$$

Da 37,50 Waſſerſtoff aber gerade 3 Aeq. deſſelben entſprechen, ſo enthält das Phosphorwaſſerſtoffgas:

1 Aeq.	Phosphor	400,00
3 „	Waſſerſtoff	37,50
1 „	Phosphorwaſſerſtoff	437,50

Die Zuſammenſetzung des flüſſigen Phosphorwaſſerſtoffs hat man nach der Menge von feſtem und gasförmigem Phosphorwaſſerſtoff beſtimmt, die er bei ſeiner Zerſetzung liefert. Seine Zuſamenſetzung nach Aequivalenten entſpricht der Formel PH^2.

Die Zuſammenſetzung des feſten Phosphorwaſſerſtoffs ergiebt ſich aus dem Volum Waſſerſtoff, welches er bei ſeiner Zerſetzung in einem Glasrohr mit glühendem metalliſchem Kupfer liefert. Seine Formel nach Aequivalenten iſt P^2H.

Verbindungen des Phosphors mit Stickſtoff.

Phosphorſtickſtoff N^2P.

§ 222. Leitet man trocknes Ammoniakgas durch flüſſiges Phosphorchlorür, ſo wird das Gas in großer Menge abſorbirt

und man erhält einen weißen kryſtalliſirten Körper, deſſen Formel iſt

$$PCl^3 + 4NH^3.$$

Bringt man ihn mit Waſſer in Berührung, ſo verwandelt er ſich in phosphorigſaures Ammoniak und in Chlorwaſſerſtoff-Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$(PCl^3 + 4NH^3) + 4HO = 3(HCl + NH^3) + (PO^3 + HO + NH^3).$$

Erhitzt man jenen Körper in einer kleinen Vorlage, ſo entwickeln ſich verſchiedene Gaſe, es ſublimirt viel Salmiak; man erhitzt bis zum Aufhören aller Gasentwicklung; man erhält dann am Boden der Retorte einen weißen Rückſtand, den Phosphorſtickſtoff.

Der Phosphorſtickſtoff erträgt Rothglühhitze ohne daß er zerſetzt, verflüchtigt oder geſchmolzen würde; er iſt in Waſſer, ſo wie in faſt allen Säuren unlöslich. Er läßt ſich leicht analyſiren, indem man ein bekanntes Gewicht dieſes Körpers, gemiſcht mit Kupferoxyd in dem Apparate erhitzt, deſſen wir uns früher zur Beſtimmung des Stickſtoffs in dem ſalpeterſaurem Bleioxyde bedienten (§ 108). Man findet auf dieſe Weiſe, daß er beſteht aus:

1 Aeq.	Phosphor	400,0	53,33
2 „	Stickſtoff	350,0	46,67
1 „	Phosphorſtickſtoff	750,0	100,00

Seine Formel iſt alſo: N^2P.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

§ 223. Schwefel und Phosphor verbinden ſich in mehreren Verhältniſſen mit einander. Wenn man ein Stück Schwefel in Berührung mit einem Stück Phosphor ſchwach erwärmt, um ſie zum Schmelzen zu bringen, ſo findet bei ihrer Vereinigung eine Wärmeentwickelung und bisweilen ſogar eine Exploſion ſtatt; ſo daß der Verſuch gefährlich und nur mit großer Vorſicht anzuſtel-

len iſt. Ohne Gefahr läßt er ſich ſo ausführen: man bringt den Phosphor unter Waſſer in einem Glaskölbchen zum Schmelzen und trägt nun in dieſen nach und nach den Schwefel in kleinen Stücken ein. So läßt ſich eine beträchtliche Menge Schwefel eintragen, ohne daß die Verbindung ihren flüſſigen Zuſtand verliert. Läßt man ſie aber erkalten, ſo ſcheidet ſich ein beträchtlicher Theil des Schwefels in Kryſtallen wieder aus. Läßt man dagegen den Phosphor im Ueberſchuß, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten der Flüſſigkeit Phosphor aus derſelben aus.

Durch Vereinigung von 1 Aeq. Phosphor mit 1 Aeq. Schwefel d. h. von 2 Gewichtstheilen Phosphor mit 1 Gewichtsth. Schwefel erhält man ein Produkt, welches noch bei + 5° flüſſig iſt, bei niedrigerer Temperatur aber ohne regelmäßige Kryſtalliſation erſtarrt.

Der Phosphor bildet mit dem Schwefel eine große Anzahl beſtimmter Verbindungen, welche im Ganzen denen des Phosphors mit Sauerſtoff entſprechen. Dieſe Verbindungen ſind oft noch leichter entzündlich als der reine Phosphor, weshalb man ſie mit größter Vorſicht behandeln muß.

Verbindungen des Phosphors mit Chlor.

§ 224. Chlor und Phosphor verbinden ſich in zwei Verhältniſſen mit einander; die Formeln dieſer Verbindungen ſind PCl^3 und PCl^5; ſie entſprechen der phosphorigen Säure PO^3 und der Phosphorſäure PO^5.

Um ſie darzuſtellen, wendet man einen ähnlichen Apparat an, wie zur Bereitung von Chlorſchwefel (§ 187). Der Phosphor wird in die tubulirte Retorte D (Fig. 243) gebracht. Das Chlor verbindet ſich mit dem Phosphor unter bedeutender Erhitzung, die ſich oft bis zur Entflammung ſteigert. Senkt man ein Stückchen Phosphor in einem Schälchen brennend in eine Flaſche mit Chlorgas, ſo brennt er darin mit grünlicher Flamme fort.

Durch die hohe Temperatur, die bei der Verbindung entwickelt wird, ſpringt oft die Retorte; man vermeidet dies dadurch,

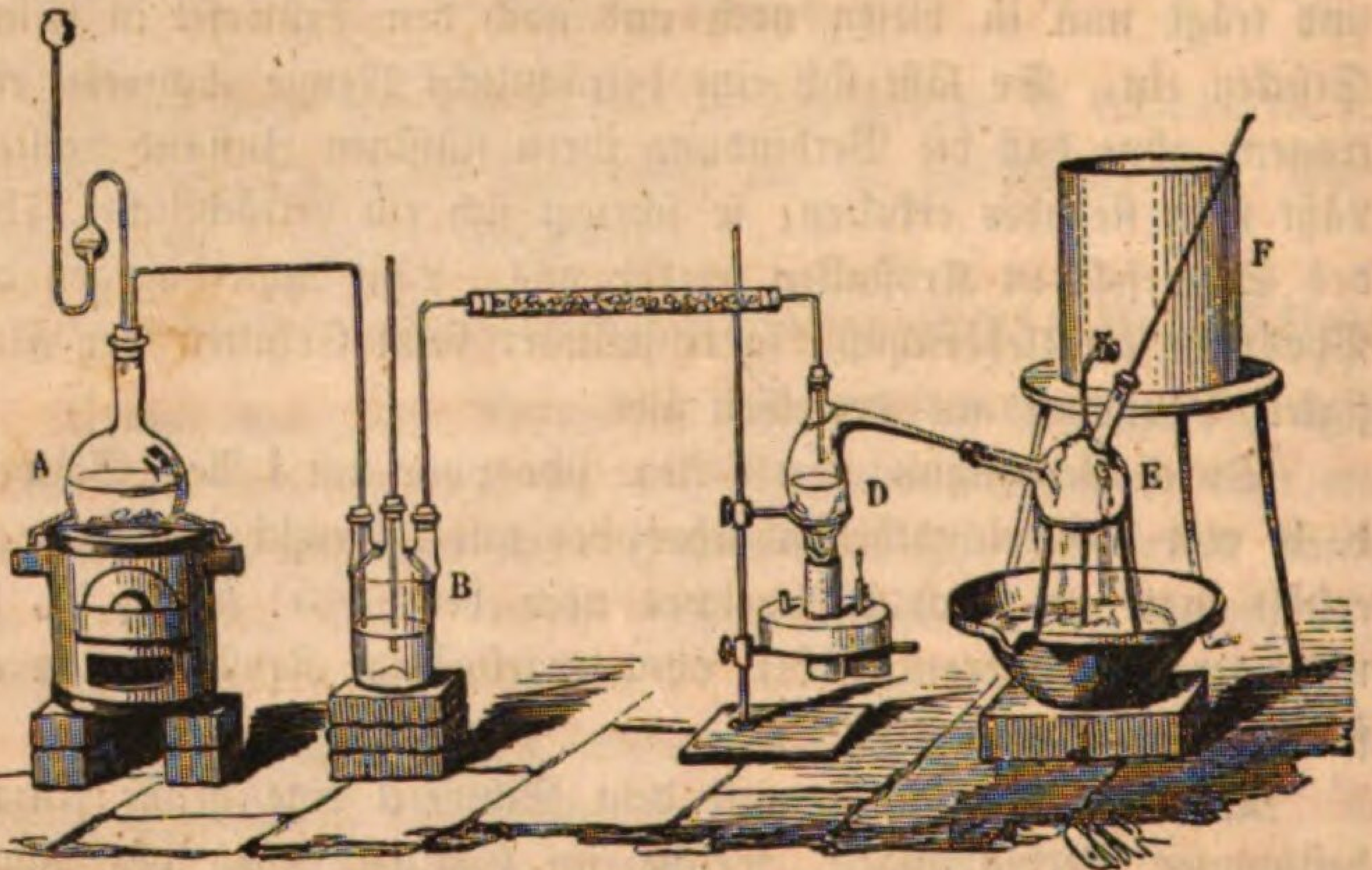


Fig. 243.

daß man auf den Boden derſelben eine Schicht Sand legt, auf die man den Phosphor legt. Um die Bildung des Phosphorchlorids zu vermeiden, muß man die Retorte faſt bis zum Sieden des Phosphors erhitzen. Das Chlor befindet ſich ſo ſtets in einer Atmoſphäre von überſchüſſigem Phosphor, und das Phosphorchlorür deſtillirt dabei über in dem Maße, wie es ſich bildet. Man ſtellt die Arbeit ein, bevor noch aller Phosphor verſchwunden iſt. Die überdeſtillirte Flüſſigkeit enthält noch aufgelöſten Phosphor, den man durch eine neue Deſtillation abſcheidet.

Das Phosphorchlorür bildet eine farbloſe ſehr klare Flüſſigkeit; ſeine Dichte iſt 1,45; es ſiedet bei 78°. Seine Dampfdichte iſt 4,742.

In Berührung mit Waſſer zerlegt es ſich in Chlorwaſſerſtoffſäure und phosphorige Säure; wir haben ſchon oben (§ 214) geſehen, wie man ſich dieſes Verhaltens bedient, um es zu analyſiren; wir fanden dadurch, daß das Phosphorchlorür beſteht aus

1	Aeq. Phosphor	400,0	23,13
3	= Chlor	1329,6	76,87
1	Phosphorchlorür	1729,6 ...	100,00

1 Volum Phosphorchlorür beſteht aus

¼ Vol. Phosphordampf ...	$\frac{4{,}326}{4}$ =	1,0845
1½ „ Chlor		3,6600
		4,7445.

Dieſe berechnete Dichtigkeit ſtimmt mit der durch den Verſuch gefundenen: 4,742 faſt ganz genau überein.

§ 225. Wenn man das Phosphorchlorür der Einwirkung des Chlorgaſes ausſetzt, ſo abſorbirt jenes eine große Menge von dieſem Gaſe, bis es endlich in eine weiße kryſtalliniſche Maſſe verwandelt wird, nämlich in Phosphorchlorid. Dieſe Subſtanz ſiedet bei 148°; ihr Schmelzpunkt liegt faſt eben ſo hoch, ſo daß es ſcheint, als ob es unmittelbar aus dem feſten Zuſtande in den gasförmigen überginge.

In Berührung mit Waſſer verwandelt ſich das Phosphorchlorid in Chlorwaſſerſtoffſäure und Phosphorſäure nach der Gleichung:

$$PCl^5 + 5\,HO = PO^5 + 5\,HCl.$$

Die Analyſe dieſer Verbindung kann eben ſo gemacht werden, wie die des Phosphorchlorürs; indeſſen läßt ſich ſeine Zuſammenſetzung auch aus der Phosphorſäure ableiten, welche wir früher direkt beſtimmt haben; denn man braucht ja nur die 5 Aequivalente Sauerſtoff in der Phosphorſäure durch 5 Aequivalente Chlor zu erſetzen. Man hat dann:

1 Aeq. Phosphor	400,0	15,29
5 „ Chlor	2216,0	84,71
1 „ Phosphorchlorid	2616,0	100,00

Die Dampfdichte des Phosphorchlorids iſt gefunden zu 3,66. 1 Vol· Phosphorchloriddampf beſteht alſo aus:

¼ Vol. Phosphordampf	1,085
1 „ Chlor	2,440
	3,525.

Es läßt ſich betrachten, wie eine Verbindung von

1 Vol.	Phosphorchlorür	4,744
1 =	Chlor	2,440
2 Vol.	Phosphorchlorid	7,184;

findet die Verbindung ohne Condenſation ſtatt, ſo ſtimmt die Hälfte der letzteren Zahl, 3,59 mit der direkt gefundenen ſehr nahe überein.

Verbindungen des Phosphors mit Jod.

§ 226. Jod und Phosphor verbinden ſich, wenn ſie mit einander erwärmt werden, unter Wärmeentwickelung; man hat indeſſen bis jetzt noch keine beſtimmten Verbindungen rein erhalten. Durch Behandlung mit Waſſer werden dieſe Verbindungen zerſetzt, wobei ſich Jodwaſſerſtoffſäure, phosphorige Säure und Phosphorſäure bilden. Wir haben dieſe Zerſetzung ſchon zur Darſtellung von Jodwaſſerſtoffſäure benutzt (§ 199).

Arſenik.

Arsenicum.

Aequivalent: As = 937,5.

§ 227. Das Arſenik gleicht in ſeinen phyſikaliſchen Eigenſchaften völlig den Metallen; aber ſeine Verbindungen bieten mit den entſprechenden Verbindungen des Phosphors eine ſo große

Analogie dar, daß man die Betrachtung dieſer beiden Körper nicht wohl trennen darf.

Das Arſenik iſt von eiſengrauer Farbe, ſehr ſpröde; es beſitzt Metallglanz; ſeine Dichte iſt ungefähr 5,8. Bei Rothglühhitze ſublimirt das Arſenik unmittelbar, ohne zu ſchmelzen; ſo daß es auf den erſten Blick ſcheint, als ob dieſer Körper nur den feſten und gasförmigen Zuſtand annehmen könnte. Dies beruht aber nur darauf, daß die Temperatur, bei der das Arſenik ſchmilzt, derjenigen, bei welcher es unter gewöhnlichem Luftdrucke ſiedet, ſehr nahe liegt. Die flüchtigen Körper entwickeln ſchon weit unter ihrem Siedepunkte beträchtliche Dampfmengen; dieſe Eigenſchaft gehört ſowohl den feſten Körpern an, wie den flüſſigen. Das Arſenik wird alſo bei einer Temperatur, die etwas tiefer als ſein Siedepunkt liegt, reichliche Dämpfe entwickeln, und wird ſich ſogar gänzlich ſublimiren können, ohne die Temperatur ſeines Schmelzpunktes zu erreichen. Man kann aber den Abſtand zwiſchen dem Schmelzpunkte und dem Siedepunkte eines Körpers ganz beliebig erweitern. Der Siedepunkt eines Körpers iſt die Temperatur, bei welcher die Spannkraft ſeines Dampfes, dem auf ihm laſtenden Drucke das Gleichgewicht hält. Verſtärken wir alſo dieſen Druck auf den Dampf eines Körpers, ſo muß ſein Siedepunkt nothwendig ſteigen, während der Schmelzpunkt des Körpers dadurch keine merkbare Aenderung erleidet. Man erhält nun auch wirklich geſchmolzenes Arſenik, wenn man es nicht in einem offnen Rohr, ſondern in einem vor der Lampe luftdicht verſchloſſenen Rohr aus dickem Glaſe erhitzt; der viel höhere Druck, welcher jetzt im Rohr exiſtirt, verhindert das Sieden des Arſeniks, ſo daß dieſes nun ſchmelzen kann, lange bevor es ſiedet.

Natürlich kann man auch umgekehrt einen feſten flüchtigen Körper unter einen hinlänglich geringen Druck verſetzen, ſo daß er ſchon bei einer Temperatur, die niedriger liegt, als ſein Schmelzpunkt, zum Sieden kommt. So wird die Spannkraft des Dampfes von Eis bei einer Temperatur von — 1° durch 4,27^{mm} ausgedrückt; mit andern Worten: Eis ſiedet bei — 1° unter dem Drucke einer Queckſilberſäule von 4,27 Millimeter. Das Eis kann ſich

durch Sieden vollſtändig verflüchtigen unter dieſem ſchwachen Drucke, ohne daß es die Temperatur ſeines Schmelzpunktes 0° erreichte.

Der Arſenikdampf iſt farblos, von einem höchſt charakteriſtiſchen Knoblauchgeruche; um ihn zu entwickeln, braucht man nur etwas gepulvertes Arſenik auf eine glühende Kohle zu ſtreuen. Seine Dampfdichte iſt 10,37. Der Arſenikdampf ſetzt ſich immer in Kryſtallen ab, ſo daß man durch Sublimation leicht kryſtalliſirten Arſenik erhalten kann. Zu dieſem Zwecke bedient man ſich zweckmäßig einer irdenen Retorte, deren Bauch man aber nur zu einem Drittel mit Arſenik füllt; man erhitzt dann nur den Boden der Retorte und ſteckt auf die Oeffnung des Retortenhalſes einen fein durchbohrten Kork, um den zu ſtarken Luftzutritt möglichſt zu mindern. Das ſublimirte Arſenik ſammelt ſich im obern Theile und im Halſe der Retorte. Nach beendigter Arbeit läßt man die Retorte vollſtändig erkalten, worauf man ſie zerſchlägt. An der Wölbung der Retorte finden ſich dann ſehr glänzende Kryſtalle, Rhomboëder, die aber gewöhnlich gruppirt ſind, wodurch ihre Form oft ſchwer zu erkennen iſt.

Das Arſenik oxydirt ſich an der Luft ſchon bei gewöhnlicher Temperatur; ſeine Oberfläche wird dadurch matt und es bedeckt ſich mit einem ſchwärzlichen Anfluge. Es erhält aber ſeinen Metallglanz leicht wieder, wenn man es ein paar Stunden in Chlorwaſſer liegen läßt.

Das Arſenik iſt brennbar, es verbrennt mit bläulichweißer Flamme zu arſeniger Säure. Dieſe arſenige Säure pflegt man im gemeinen Leben Arſenik zu nennen. Man erhält ſie bei hüttenmänniſchen Arbeiten beim Röſten der Arſenikmetalle. Durch Erhitzen mit Kohle wird der arſenigen Säure leicht wieder ihr Sauerſtoff entzogen und ſie zu Arſenik reducirt.

Techniſch ſtellt man das metalliſche Arſenik dar durch Erhitzen einer Verbindung von Arſenik, Schwefel und Eiſen, die natürlich vorkommt und von den Mineralogen: Mißpickel genannt wird. Man bringt dieſe Subſtanz in irdene Röhren von etwa 1 Meter Länge und 3 Decimeter Durchmeſſer; um den Schwefel ſicher zurück zu halten, thut man einige Stücke Eiſenblech oder

Gußeiſen hinzu, und bedeckt nun dies erſte Rohr mit einem zweiten kürzeren und weiteren, welches als Vorlage dient. Man ſtellt dann eine gewiſſe Anzahl dieſer Röhren in einen gemeinſamen Ofen und erhitzt bis zum guten Rothglühen. Das Arſenikſchwefeleiſen wird dadurch in Schwefeleiſen verwandelt, das Arſenik findet ſich ſublimirt in der Vorlage. Durch eine nochmalige Deſtillation mit Zuſatz von etwas Kohle wird es gereinigt.

Verbindungen des Arſeniks mit Sauerſtoff.

§ 228. Man kennt zwei Verbindungen des Arſeniks mit Sauerſtoff: die eine entſpricht der phosphorigen Säure, die andere der Phosphorſäure.

Arſenige Säure. $As\,O^3$

§ 229. Wird Arſenik in einem Strome von atmoſphäriſcher Luft oder von Sauerſtoffgas erhitzt, ſo wird es in eine weiße flüchtige Subſtanz, arſenige Säure, verwandelt. Sie bildet einen Handelsartikel, wegen ihrer beträchtlichen Verwendung zu Malerfarben, vorzüglich zur Darſtellung des arſenigſauren Kupferoxydes, einer ſehr ſchönen grünen Farbe.

Man erhält die arſenige Säure beim Röſten*) gewiſſer Arſenikſchwefelmetalle, wie z. B. von Arſenikſchwefel-Eiſen, -Nickel und -Kobalt. Der Zweck dieſer Behandlung iſt meiſtens die Gewinnung des mit dem Arſenik verbundenen Metalls z. B. des Nikkels und Kobalts. Gewöhnlich bringt man das Mineral auf die Sohle eines Reverberirofens, welchen die durch den Roſt eindringende heiße

---

*) Unter dem Röſten einer Subſtanz verſteht man die Erhitzung bei Luftzutritt, um ſie mit Sauerſtoff zu verbinden.

Luft durchſtrömt. Die ſchweflige Säure entweicht durch den Rauchfang, während ſich die arſenige Säure in Kanälen abſetzt, die man zwiſchen dem Ofen und dem Rauchfange anbringt. Um die arſenige Säure rein zu erhalten, muß man das rohe Produkt, was man ſo erhält, einer neuen Sublimation in Röhren von Eiſenblech unterwerfen.

Die friſch bereitete arſenige Säure bildet glaſige völlig farbloſe Maſſen; läßt man ſolche Stücke aber einige Zeit liegen, ſo werden ſie matt und bekommen ein porcellanartiges Anſehn. Dieſe Verwandlung pflanzt ſich nach und nach von der Oberfläche aus bis zum Mittelpunkte der Stücke fort; es zeigt ſich daher oft beim Zerbrechen eines Stückes der innere Kern deſſelben noch glaſig, während die Oberfläche bereits ganz porcellanartig geworden iſt.

Die glaſige und die opake porzellanartige Säure ſind zwei iſomeriſche Zuſtände der nämlichen Subſtanz; bei jener Verwandlung der erſten in die letztere iſt keine Aendernng ihres Gewichtes wahrzunehmen; in dieſen beiden verſchiedenen Zuſtänden zeigt die arſenige Säure merklich verſchiedene Eigenſchaften.

Die glaſige arſenige Säure iſt dreimal mehr löslich in Waſſer als die opake Säure; auch löst ſie ſich raſch auf.

Die opake Säure verwandelt ſich durch langes Sieden mit Waſſer in glaſige Säure. 1 Liter Waſſer löst ungefähr 110 Gramm glaſige arſenige Säure auf.

Unter dem Einfluſſe des Waſſers und einer niedrigen Temperatur verwandelt ſich die glaſige Säure in die opake. Deshalb ſetzt eine Löſung von arſeniger Säure, die mit der glaſigen gemacht iſt, nach einiger Zeit arſenige Säure ab, bis ſie auf den viel niedrigeren Sättigungspunkt der opaken Säure gekommen iſt.

Durch mechaniſche Zertheilung wird die glaſige Säure ebenfalls in die opake verwandelt; zerreibt man alſo die glaſige Säure zu ſehr feinem Pulver, ſo findet man für dies Pulver nicht mehr die Löslichkeit der glaſigen Säure, ſondern nur die der opaken.

Die Auflöſung der arſenigen Säuren röthet Lakmustinktur nach Art der ſchwachen Säuren.

Die arſenige Säure löſt ſich raſcher und mehr in verdünnter Chlorwaſſerſtoffſäure, als in reinem Waſſer.

Die arſenige Säure hat bei gewöhnlicher Temperatur keinen merklichen Geruch; wirft man ein Stück auf einen erhitzten Ziegelſtein, ſo verflüchtigt es ſich in Form eines weißen Rauches, unter Verbreitung eines wenig ausgezeichneten Geruches; wirft man aber ein Stückchen arſenige Säure auf eine glühende Kohle ſo riecht man gleich einen ſehr ſtarken Knoblauchgeruch. Der Geruch kommt in dieſem Falle von dem metalliſchen Arſenik her, indem die Kohle einen Theil der arſenigen Säure zerlegt hat.

Die Zuſammenſetzung der arſenigen Säure kann man entweder dadurch erforſchen, daß man die Gewichtszunahme beſtimmt, welche ein bekanntes Gewicht Arſenik erfährt bei ſeiner Verwandlung in arſenige Säure, indem man es in einem Strome von Sauerſtoffgas erhitzt; beſſer jedoch leitet man dieſe Zuſammenſetzung aus der Analyſe des Arſenikchlorürs ab, eben ſo wie wir ſchon die Zuſammenſetzung der phosphorigen Säure aus der Analyſe des Phosphorchlorürs abgeleitet haben (§ 214). Das Arſenikchlorür zerſetzt ſich nämlich in Berührung mit Waſſer in arſenige Säure und in Chlorwaſſerſtoffſäure. Auf dieſem Wege findet man, daß die arſenige Säure beſteht aus:

Arſenik	937,50	75,75
Sauerſtoff	300,00	24,25
	1237,50	100,00

Arſenikſäure. As O^5.

§ 230. Man erhält die Arſenikſäure durch Kochen der arſenigen Säure mit überſchüſſigem Königswaſſer; man verdunſtet dann zur Trockne, um Chlorwaſſerſtoffſäure und Salpeterſäure völlig zu verjagen. Der trockne Rückſtand löſt ſich nur langſam in Waſſer auf, obgleich ſich die Arſenikſäure in Waſſer in großer Menge auflöſt. Wird die Auflöſung langſam verdunſtet, ſo ſetzt

ſie Arſenikſäure-Hydrat in großen Kryſtallen ab; dieſe löſen ſich leicht in Waſſer auf; hat man aber dieſen Kryſtallen vorher in der Wärme ihr Kryſtallwaſſer entzogen, ſo löſen ſie ſich hernach nur langſam wieder auf.

Bei Rothglühhitze zerſetzt ſich die Arſenikſäure in arſenige Säure, die ſich ſublimirt, und in Sauerſtoffgas, was entweicht.

Die Zuſammenſetzung der Arſenikſäure ergiebt ſich leicht aus der Gewichtszunahme, welche die arſenige Säure erfährt, wenn ſie in Arſenikſäure verwandelt wird:

Mann erhitzt 1 Gramm arſenige Säure mit concentrirter Salpeterſäure, verdunſtet faſt zur Trockne, fügt dann 10 Gramm reines Bleioxyd hinzu, trocknet alles völlig ein und glüht den Rückſtand. Dieſer Rückſtand beſteht aus 10 Gr. Bleioxyd nebſt dem Gewichte p von Arſenikſäure, die aus 1 Gramm arſeniger Säure entſtanden iſt. 1 Gramm arſeniger Säure nimmt alſo bei ſeiner Verwandlung in Arſenikſäure (p — 1) Gr. Sauerſtoff auf. Man findet ſo, daß die Arſenikſäure enthält:

1 Aeq.	Arſenik	937,50	65,22
5 „	Sauerſtoff	500,00	34,78
1 „	Arſenikſäure	1437,50	100,00

Wenn man fein gepulvertes Arſenik an feuchter Luft liegen läßt, ſo verwandelt es ſich in eine ſchwarze Maſſe, die von einigen Chemikern als eine beſondere Oxydationsſtufe des Arſeniks, ärmer an Sauerſtoff als die arſenige Säure, betrachtet wird. Erhitzt man dieſe Subſtanz in einem verſchloſſenem Glasrohr, ſo verwandelt ſie ſich in Arſenik und in arſenige Säure.

Verbindungen des Arſeniks mit Waſſerſtoff.

§ 231. Man kennt zwei Verbindungen des Arſeniks mit dem Waſſerſtoff, die erſte iſt gasförmig und heißt Arſenikwaſſerſtoffgas; die zweite iſt feſt.

Man erhält das Arſenikwaſſerſtoffgas durch Behandlung von Arſenikzinn mit concentrirter Chlorwaſſerſtoffſäure. Dieſes Arſenikzinn erhält man durch Zuſammenſchmelzen von drei Theilen Zinn mit einen Theil Arſenik in einem Schmelztiegel. Man bringt das gepulverte Arſenikzinn in einen kleinen Kolben und gießt dann durch ein Sförmiges Rohr Chlorwaſſerſtoffſäure auf daſſelbe; die Gasentwickelung beginnt ſchon in der Kälte, man befördert ſie durch ein paar Kohlen. Das hiebei entſtandene Zinnchlorür bleibt im Kolben, und Arſenikwaſſerſtoffgas entwickelt ſich. So dargeſtellt enthält dies Gas aber ſtets freies Waſſerſtoffgas, was daher rührt, daß nicht alles Zinn mit Arſenik verbunden war, und alſo das freie Zinn mit Chlorwaſſerſtoffſäure Waſſerſtoffgas entwickelte. Dieſe Verunreinigung zeigt ſich leicht, wenn man unter die Glocke eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Kupferoxyd bringt, welche das Arſenikwaſſerſtoffgas vollſtändig abſorbirt.

Das Arſenikwaſſerſtoffgas iſt farblos, von höchſt widrigem eigenthümlichem Geruche. Seine Dichtigkeit iſt 2,69. Unter gewöhnlichem Drucke wird es bei — 30° liquid. Es läßt ſich an der Luft anzünden und verbrennt dann mit bläulichweißer Flamme zu Waſſer und arſeniger Säure: dabei ſetzt ſich jedoch beſtändig an den Wänden der Glocke ein braunes Pulver ab, der feſte, mehr Arſenik enthaltende, Arſenikwaſſerſtoff, deſſen Entſtehung von einer unvollſtändigen Verbrennung herrührt.

Durch die Wärme wird das Arſenikwaſſerſtoffgas zerſetzt; leitet man das Gas durch ein rothglühendes Glasrohr, ſo wird der Waſſerſtoff frei, und vor der erhitzten Stelle des Glasrohrs ſetzt ſich ein ſpiegelnder Ring von Arſenik ab. Dies Verhalten geſtattet die Auffindung ſehr kleiner Mengen von Arſenikwaſſerſtoffgas im Waſſerſtoffgaſe.

Durch Chlor wird dies Gas augenblicklich zerſetzt; jede Blaſe von Chlorgas, die man unter einen mit Arſenikwaſſerſtoffgas gefüllten Cylinder treten läßt, entflammt ſich darin; es bildet ſich Chlorwaſſerſtoffſäure und Arſenikchlorür.

Das Arſenikwaſſerſtoffgas iſt ſehr giftig; weshalb man die größte Vorſicht anzuwenden hat, damit man auch nicht die geringſte Menge dieſes Gaſes einathmet.

Die Analyſe des Arſenikwaſſerſtoffgaſes führt man ganz eben ſo aus, wie die des Phosphorwaſſerſtoffgaſes (§ 221).

Man findet ſo, daß 1 Volum dieſes Gaſes enthält:

1½ Vol.	Waſſerſtoff	0,1032
½ „	Arſenikdampf	2,5910
		2,6942

Die Zuſammenſetzung dieſes Gaſes nach Aequivalenten iſt As H^3. Waſſer löſt nur ſehr wenig Arſenikwaſſerſtoffgas auf. Läßt man eine Flaſche, die mit dieſem Gaſe gefüllt iſt, einige Wochen lang über der Waſſerwanne ſtehen, ſo zerſetzt es ſich vollſtändig, wobei ſich ein brauner Abſatz von feſtem Arſenikwaſſerſtoff auf den Wänden der Flaſche abſetzt. Die Zuſammenſetzung dieſes letzteren Körpers kennt man noch nicht.

Verbindung des Arſeniks mit Chlor.

§ 232. Man kennt nur eine Verbindung des Arſeniks mit Chlor. Sie wird erhalten, wenn man Chlorgas über Arſenik leitet, wozu man den zur Darſtellung der Chlorverbindungen des Schwefels und Phosphors angewandten und in Fig. 223 dargeſtellten Apparat anwenden kann. Man bringt das Arſenik in die tubulirte Retorte D, welche man gelinde erwärmt, wo dann das Arſenikchlorür überdeſtillirt, ſo wie es ſich bildet.

Die Verwandtſchaft des Arſeniks zum Chlor iſt ſehr groß. Wenn man gepulvertes Arſenik in eine Flaſche mit Chlorgas ſtreut, ſo entzündet es ſich darin unter Bildung von dicken weißen Dämpfen von Arſenikchlorür.

Man erhält auch Arſenikchlorür durch Deſtillation eines Gemenges von 1 Th. Arſenik mit 6 Th. Queckſilberchlorid. Das durch Einwirkung von Chlorgas auf Arſenik erhaltene Arſenikchlorür iſt durch aufgelöſtes Chlor gelblich gefärbt; um es zu rei-

nigen, ſchüttelt man es mit etwas feingepulvertem Arſenik und deſtillirt es noch einmal.

Das Arſenikchlorür iſt eine farbloſe Flüſſigkeit, die bei 132° ſiedet. Seine Dampfdichte iſt zu 6,3 gefunden. In Berührung mit Waſſer zerſetzt es ſich unmittelbar in arſenige Säure und in Chlorwaſſerſtoffſäure:

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

Es entſpricht folglich der arſenigen Säure und ſeine Zuſammenſetzung iſt folgende:

1	Aeq.	Arſenik	937,5	41,35
3	„	Chlor	1329,6	58,65
1	„	Arſenikchlorür	2267,1	100,00

1 Vol. Arſenikchlorürdampf enthält:

¼	Vol.	Arſenikdampf	2,591
1½	„	Chlor	3,660
			6,251

Verbindungen des Arſeniks mit Schwefel.

§ 233. Arſenik und Schwefel bilden mit einander zahlreiche Verbindungen, von denen wir nur die drei wichtigſten behandeln werden.

In der Natur findet ſich ein kryſtalliſirtes Schwefelarſenik gebildet, welches nach der Formel AsS^2 zuſammengeſetzt iſt und keiner bekannten Sauerſtoffverbindung des Arſeniks entſpricht. Die Mineralogen nennen es Realgar. Künſtlich erhält man es durch Zuſammenſchmelzen von Arſenik mit Schwefel im gehörigen Verhältniſſe.

Das Realgar iſt eine glasartige, ſchön orangerothe Subſtanz die in der Malerei angewandt wird. Es ſchmilzt und ſublimirt unverändert.

Die zweite Verbindung AsS^3 entſpricht der arſenigen Säure und iſt alſo das arſenige Sulfid. Sie kommt ebenfalls natürlich und kryſtalliſirt vor; wegen ihrer Anwendung als gelbe Malerfarbe erhielt ſie die Namen: Auripigment, Operment, Rauſchgelb. Man kann das arſenige Sulfid durch Zuſammenſchmelzen von Arſenik und Schwefel in paſſenden Verhältniſſen darſtellen. Man erhält es auch, wenn man Schwefelwaſſerſtoff durch eine Auflöſung von arſeniger Säure hindurchleitet. Das arſenige Sulfid fällt dann in hellgelben Flocken nieder.

Die dritte Verbindung entſpricht der Arſenikſäure; ſie hat die Formel AsS^5 und iſt alſo das Arſenikſulfid. Dieſes wird durch Schwefelwaſſerſtoff aus einer Auflöſung von Arſenikſäure, oft aber erſt nach mehreren Tagen, gefällt.

Bequemer erhält man es, wenn man durch eine Auflöſung von arſenikſaurem Kali ($2\,KO + AsO^5$) Schwefelwaſſerſtoffgas bis zur Sättigung hindurch leitet. Dadurch bildet ſich ein Schwefelſalz, Kaliumſulfarſeniat, worin Einfach-Schwefelkalium die Baſis und Arſenikſulfid die Säure darſtellt ($2\,KS + AsS^5$). Das Kaliumſulfarſeniat bleibt in Auflöſung. Es wird nun durch Chlorwaſſerſtoffſäure zerſetzt; dabei entweicht Schwefelwaſſerſtoffgas, und Arſenikſulfid fällt als ein gelbes Pulver nieder.

Dieſe Zerſetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(2\,KS + AsS^5) + 2\,HCl = 2\,KCl + 2\,HS + AsS^5.$$

Ueber Vergiftungen durch arſenige Säure.

§ 234. Die Vergiftung durch arſenige Säure hat faſt immer den Tod zur Folge, ſobald das Gift Zeit gehabt hat um zur Wirkung zu gelangen und in die Circulation mit über zu gehen. Dagegen laſſen ſich kurz nach der Vergiftung jene gefährlichen

Wirkungen der arſenigen Säure noch mit Erfolg bekämpfen. Vor allen muß man den Kranken zum Erbrechen bringen, damit ſo der größte Theil des noch im Magen befindlichen Giftes entleert wird. Man läßt ihn dann Eiſenoxydhydrat oder noch beſſer gebrannte Magneſia in Waſſer aufgeſchlämmt nehmen. Dieſe Oxyde bilden, indem ſie ſich mit der arſenigen Säure verbinden, unlösliche arſenigſaure Salze, wodurch dann die Wirkung des Giftes auf den Organismus aufgehoben wird.

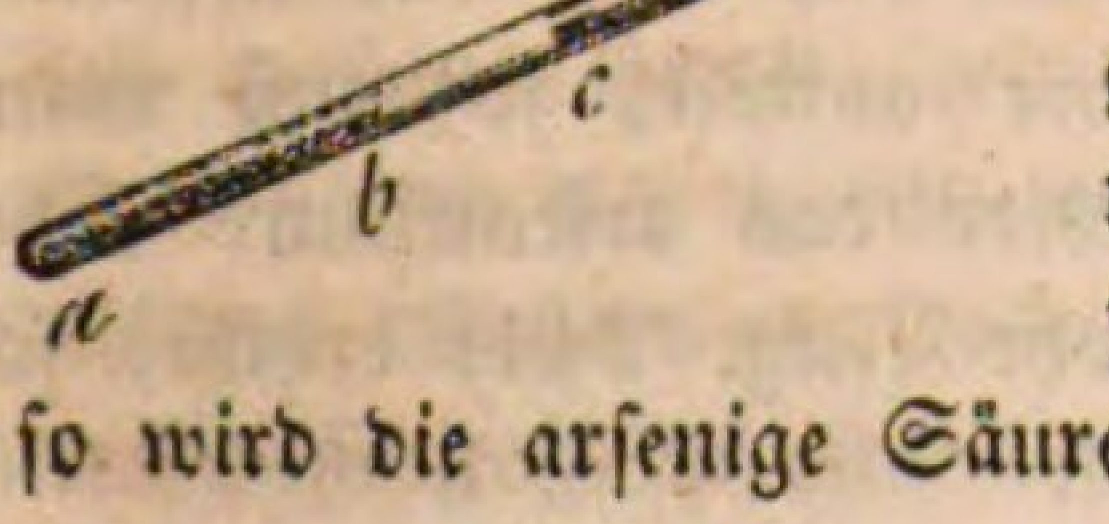
Das Eiſenoxydhydrat muß hiezu bereitet werden durch Fällung einer heißen Auflöſung eines Eiſenoxydſalzes mit kohlenſaurem Natron, worauf der Niederſchlag ſehr gut ausgewaſchen werden muß.

Die gebrannte oder kauſtiſche Magneſia erhält man durch mäßiges Glühen der weißen Magneſia der Apotheken, die eine Verbindung von kohlenſaurer Magneſia mit Magneſiahydrat iſt Man hört auf zu glühen, ſobald eine Probe mit Säuren nur noch ſehr wenig aufbraust; würde man die Magneſia länger und ſtärker glühen, ſo würde ſie im obigen Falle weniger wirkſam ſein, weil ſie ſich dann ſchwieriger mit der arſenigen Säure verbinden würde.

§ 235. Die reine arſenige Säure läßt ſich leicht an ihren charakteriſtiſchen Eigenſchaften erkennen, die wir nun noch näher betrachten wollen, als dies bereits oben (§ 229) geſchah.

Ein wenig arſenige Säure, auf eine glühende Kohle geſtreut, entwickelt den charakteriſtiſchen Knoblauchgeruch.

Wenn man etwas von der gepulverten Subſtanz mit Kohlenpulver miſcht, dies Gemenge auf den Boden eines kleinen Rohrs ad bringt, welches an einm Ende verſchloſſen iſt (Fig. 244), darüber noch einige Kohlenſplitter legt, und nun über der Weingeiſtlampe zuerſt den Theil des Rohrs erwärmt, worin die Kohlenſplitter liegen, darauf allmählich weiter von b nach a das Ende des Rohrs, worin ſich die verdächtige Subſtanz befindet, ſo wird die arſenige Säure durch die Kohle zerſetzt, und das ver=



flüchtigte Arſenik verdichtet ſich in c in Form eines ſpiegelnden Metallringes vor der erhitzten Stelle des Rohrs.

Mit dieſem ſchwachen Ringe kann man alle die für des Arſenik charakteriſtiſchen Eigenſchaften darthun: ſo kann man ihn durch Erhitzung von einer Stelle des Rohrs zur andern treiben.

Man kann ihn durch Verbrennung in der Luft in arſenige Säure verwandeln. Zu dieſem Zwecke macht man mit einer Feile oder mit einem Feuerſtein einen Strich auf das Rohr ad (Fig. 244) hinter der Stelle, wo ſich das Arſenik abgeſetzt hat, bricht dann den hintern Theil bd des Rohrs ab, und hält es nun in einer, wie Fig. 245 zeigt, geneigten Lage über die Weingeiſtlampe, ſo daß nur der Theil, wo ſich das Arſenik abgeſetzt hat, erhitzt wird. Dieſer verbrennt im Luftſtrome und ſetzt ſich als arſenige Säure in Form eines weißen Pulvers an den höheren Stellen des Glasrohrs ab. Dieſe kleine Menge arſeniger Säure reicht völlig aus, um noch damit alle ihre eigenthümlichen Eigenſchaften darzuthun. Man löſt ſie z. B. in einem Tropfen verdünnter Chlorwaſſerſtoffſäure auf, fängt die Löſung in einem an einem Ende geſchloſſenen Röhrchen auf, und gießt nun Schwefelwaſſerſtoffwaſſer hinzu; dadurch entſteht ein flockiger hellgelber Niederſchlag von arſenigem Sulfid. Dieſer Niederſchlag iſt in Chlorwaſſerſtoffſäure unlöslich, dagegen löſt er ſich in Ammoniak auf zu einer farbloſen Flüſſigkeit.

Fig. 245.

Den metalliſchen Arſenik-Spiegel oder den Anflug von arſeniger Säure, welcher durch das Röſten des Spiegels erhalten iſt, kann man mit etwas concentrirter Salpeterſäure behandeln, die Auflöſung in einer kleinen Porzellanſchale vorſichtig zur Trockne verdunſten, und etwas aufgelöſtes völlig neutrales ſalpeterſaures Silberoxyd zuſetzen; es entſteht dann ein bräunlichrother Niederſchlag von arſenikſaurem Silberoxyd. Da ſich aber das arſenikſaure Silberoxyd in überſchüſſiger Säure auflöſt, ſo muß man völlig neutrale Löſungen anwenden. Wird das arſenikſaure Silberoxyd mit Kohle in einem kleinen Rohr (Fig. 244) erhitzt, ſo giebt es einen Metallſpiegel von Arſenik.

§ 236. Man kann endlich noch die arſenige Säure in Arſenikwaſſerſtoffgas verwandeln und die Eigenſchaften dieſes Gaſes nachweiſen. Es iſt dies eine höchſt wichtige Arbeit, die deshalb unſere beſondere Aufmerkſamkeit erfordert; ſie liefert nicht bloß ſehr wichtige Merkmale um das Arſenik zu erkennen, ſondern geſtattet ſelbſt die Abſcheidung kleiner Mengen von arſeniger Säure, die in beträchtlichen Maſſen von Flüſſigkeit enthalten iſt.

Denken wir uns einen Apparat zur Entwicklung von Waſſerſtoffgas (Fig. 246). In der Centralöffnung der Flaſche iſt ein

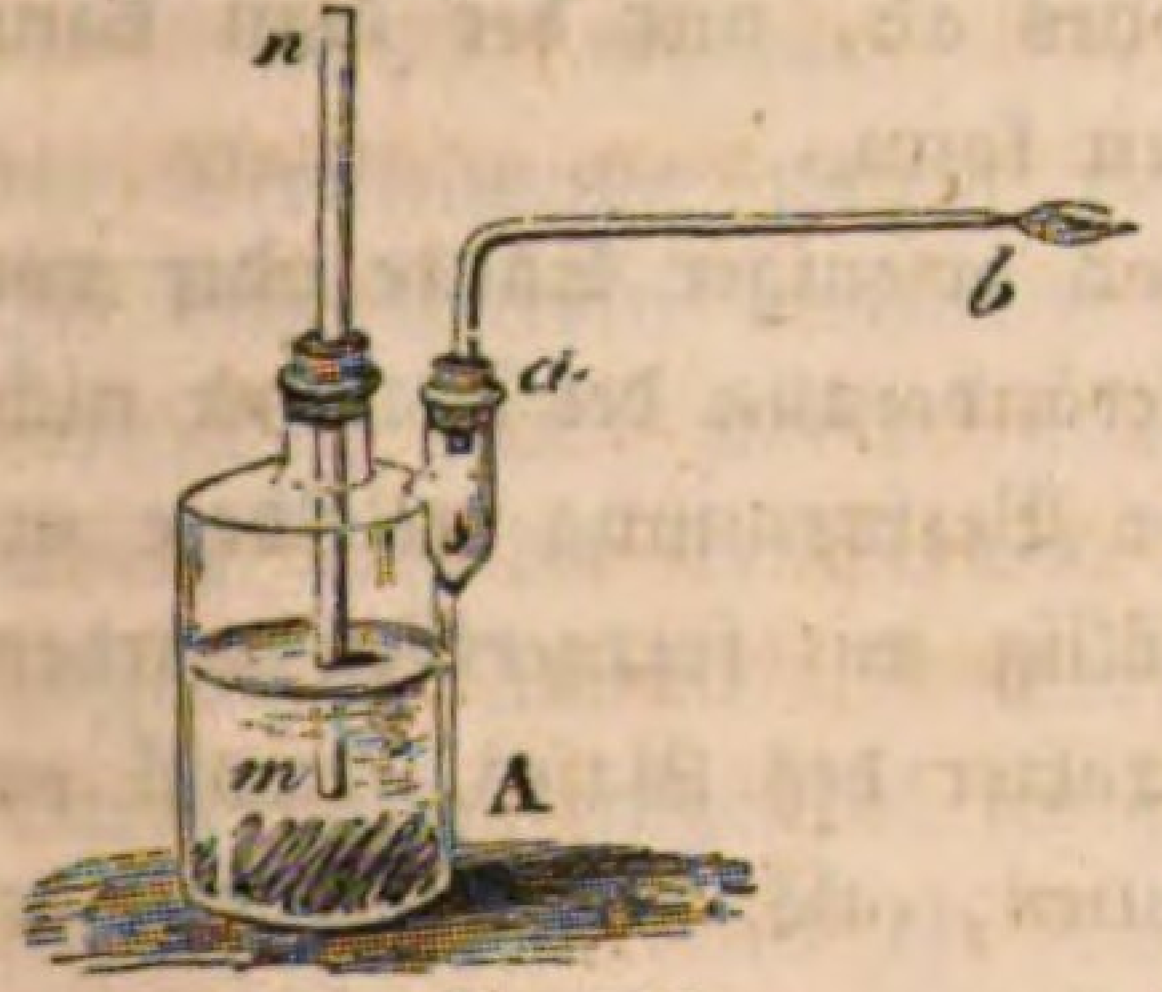


Fig. 246.

gerades Rohr, von 8—10 Millimeter innerem Durchmeſſer befeſtigt, welches als Sicherheitsrohr und als Eingußrohr dient. In die Seitenöffnung a der Flaſche wird ein engeres, umgebogenes, am Ende fein ausgezogenes Rohr befeſtigt. In die Flaſche bringt man etwas ſehr reines Zinkblech und eine paſſende Menge Waſſer; darauf gießt man nach und nach reine Schwefelſäure in kleinen Portionen hinzu, bis die Entwicklung von Waſſerſtoffgas gut vor ſich geht. Wenn dann alle atmoſphäriſche Luft ſicher aus dem Apparate getrieben iſt, ſo zündet man den aus dem Ende b des Rohrs austretenden Gasſtrahl an. Die Flamme zeigt dann die gewöhnlichen Charaktere des verbrennenden reinen Waſſerſtoffgaſes; ſie iſt wenig leuchtend, und ſetzt auf die ihr genäherten kalten Körper z. B. auf einen Porzellanteller oder eine porzellanene Untertaſſe nur kleine Waſſertropfen ab. Gießt man dann aber durch das Eingußrohr eine Auflöſung von arſeniger Säure in die Flaſche, ſo ändert ſich ſogleich das Anſehen der Flamme; ſie nimmt eine bläulichweiße Farbe an und ſtößt einen weißen Rauch von arſeniger Säure aus. Die arſenige Säure hat ſich nämlich in Berührung mit Zink, Waſſer und Schwefelſäure zerſetzt; ihr Sauerſtoff iſt an das Zink getreten; das Arſenik verbindet ſich im Moment des Freiwerdens mit dem Waſſerſtoff des Waſſers zu Arſenikwaſſerſtoffgas. Da mit dem entwickelten Waſſerſtoffgaſe auch das gebildete Arſenikwaſſerſtoffgas am Ende

des Rohrs bei b verbrennt, ſo muß durch deſſen Verbrennung der weiße Rauch von arſeniger Säure entſtehn.

Wenn die Menge der in die Entwicklungsflaſche gebrachten arſenigen Säure etwas bedeutend war, ſo iſt die Veränderung der Flamme ſo bedeutend, daß man daran unmittelbar die Gegenwart des Arſeniks erkennt. Man kann übrigens auch das Ende b des Entwicklungsrohrs ab in ein weiteres, an beiden Enden offenes Rohr einführen, welches letztere man geneigt hält. Ein Theil der durch die Verbrennung gebildeten arſenigen Säure ſetzt ſich dann an den Glaswänden des äußeren Rohrs ab, mit der man dann die oben beſchriebenen Proben anſtellen kann.

Iſt die hineingebrachte Menge von arſeniger Säure oder von Arſenikſäure nur gering, ſo iſt die Veränderung der Flamme nicht deutlich genug; auch kann die bei der Verbrennung gebildete arſenige Säure durch den Gasſtrom völlig mit fortgeriſſen werden. Man benutzt dann einen andern Charakter des Gaſes, ſowohl um die Gegenwart des Arſeniks zu erkennen, als auch um die geringſten Mengen von Arſenik abzuſcheiden.

Das Arſenikwaſſerſtoffgas beſteht aus zwei Körpern, deren Brennbarkeit ſehr verſchieden iſt; der Waſſerſtoff hat viel ſtärkere Verwandtſchaft zum Sauerſtoff als das Arſenik. Deshalb kann ſich das Arſenik erſt dann oxydiren, wenn aller Waſſerſtoff verbrannt iſt. Da ſich nun das Arſenikwaſſerſtoffgas in der Hitze für ſich ſchon leicht zerſetzt, ſo muß ſich das Arſenik in der Flamme ausſcheiden, theils in Folge der Zerſetzung des Arſenikwaſſerſtoffgaſes durch die Hitze, theils in Folge des unvollkommenen Zutritts von Sauerſtoff zu dem ausſtrömenden und theilweiſe verbrennenden Gaſe.

Dieſe Verhältniſſe finden wirklich ſtatt in gewiſſen Theilen der Flamme des am Ende des Rohrs ab (Fig. 246) brennenden Gaſes. Bei aufmerkſamer Betrachtung dieſer Flamme zeigt dieſelbe das in Fig. 247 gegebene Bild. Sie beſteht aus einem inneren dunkleren Theile o a′ b′ c′ und aus einer leuchtenden Hülle o a b c, die eine viel höhere Temperatur beſitzt. In der Spitze dieſes Theiles der Flamme, gegen das Ende des dunkleren Theils derſelben zu, ſteigt die Temperatur am höchſten. Man erkennt leicht

dieſe beiden Theile der Flamme und die reſpectiven Dimenſionen derſelben, wenn man die Flamme an verſchiedenen Punkten mit einer Glasplatte durchſchneidet und ſie hinter derſelben beobachtet

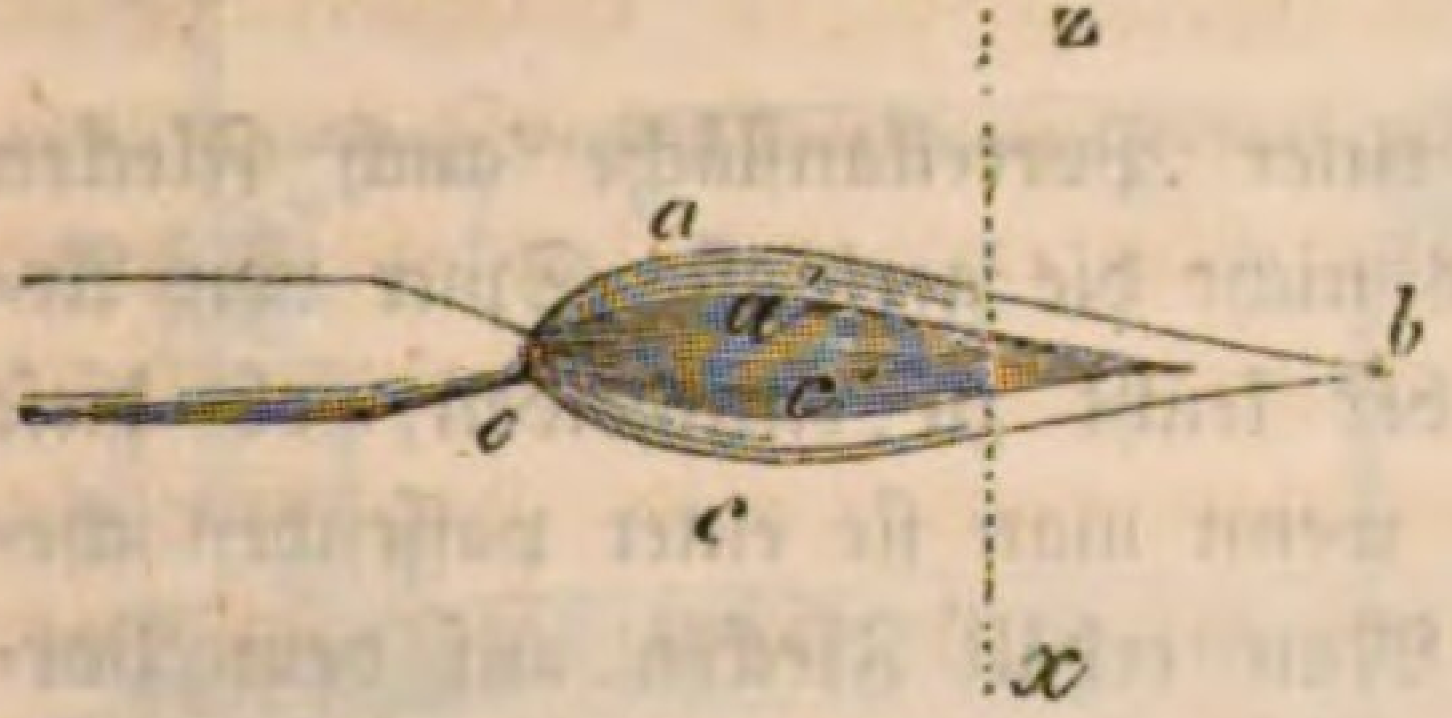


Fig. 247.

An der Außenfläche der leuchtenden Hülle iſt die Verbrennung wegen des mehr als hinreichenden Luftzutrittes vollſtändig. In den an den inneren dunkleren Raum gränzenden Schichten der Hülle iſt die Verbrennung wegen mangelnden Sauerſtoffs unvollkommen. In dem inneren dunkleren Raume findet endlich gar keine Verbrennung ſtatt; jedoch iſt in gewiſſen Theilen, in der Nähe der Ebene xz, die Temperatur hoch genug, um das Arſenikwaſſerſtoffgas in Arſenik und Waſſerſtoffgas zu zerlegen. Läßt man die Verbrennung ungeſtört fortgehen, ſo gelangt auch das hier ausgeſchiedene Arſenik an die Spitze der Flamme, verbrennt dort und entweicht endlich als arſenige Säure. Hält man aber in xz einen kalten Körper z. B. eine porcellanene Untertaſſe, ſo ſetzt ſich das reducirte Arſenik auf dieſer ab und bildet einen metallglänzenden ſpiegelnden Flecken, ſobald der Abſatz dick genug wird. Wenn man ſo die Flamme nach und nach auf die verſchiedenen Punkte der kalten Porcellanfläche leitet, ſo kann man dieſelbe mit Arſenikflecken bedecken, und eine hinreichende Menge von Arſenik ſammeln, um die charakteriſtiſchen Eigenſchaften dieſes Körpers darzuthun.

Der eben beſchriebene Apparat iſt der Apparat von Marſh, einem engliſchen Chemiker, der denſelben zuerſt vorgeſchlagen hat, um in Fällen von gerichtlicher Unterſuchung die Gegenwart von Arſenik nachzuweiſen.

Natürlich erhält man bei dieſem Verfahren nur einen Theil des Arſeniks verdichtet, und wenn dieſer Körper ſich nur in ſehr kleinen Mengen vorfindet, ſo erlangen die Flecken keine hinreichende Dicke, um Metallglanz darzubieten; ſie bleiben braun; wenn dann auch ein geübter Chemiker ſich nicht täuſchen wird, zumal wenn

er dieſe Flecken zweckmäßig angeordneten Verſuchen unterwerfen wird, ſo iſt in dieſem Falle doch zu befürchten, daß in minder geſchickten Händen dies Verfahren doch zu Irrthümern Anlaß geben könnte.

Es können nämlich auf einer Porcellanfläche auch Flecken entſtehen, ſelbſt wenn das Gas nicht die geringſte Spur von Arſenik enthält; ſtets bleibt es aber leicht zu entſcheiden, ob dieſe Flecken von Arſenik herrühren, wenn man ſie einer paſſenden chemiſchen Prüfung unterwirft. Man erhält Flecken auf dem Porcellan, wenn die Flüſſigkeit der Entwicklungsflaſche dicklich iſt, ſei es in Folge eines reichen Gehaltes an ſchwefelſaurem Zinkoxyde, oder ſei es in Folge eines Gehaltes derſelben an organiſchen Subſtanzen. Die aufſteigenden Gasblaſen ſchleudern dann eine Maſſe kleiner Tröpfchen empor, von denen die kleinſten bis in die Flamme von dem Gaſe fortgeriſſen werden können, ſo daß ſie dann, ſowohl das Zinkſalz, als auch die organiſchen Subſtanzen in Folge theilweiſer Zerſetzung braune Flecken auf dem Porcellan bilden, die entweder von Zinkoxyſulfür oder nur von Kohle herrühren. Dieſen Uebelſtand vermeidet man, wenn man das Gas durch ein mit Baumwolle oder noch beſſer mit Asbeſt gefülltes Rohr hindurch gehen läßt, ehe es zu dem ausgezogenen Ende kommt, wo man es entzündet.

Für alle Fälle iſt es aber vorzuziehn, daß man das Arſenikwaſſerſtoffgas, welches mit dem Waſſerſtoffgaſe in dem Marſh'ſchen Apparate entwickelt wird, dadurch zerſetzt, daß man es durch ein enges Glasrohr leitet, welches in einer Länge von etwa 1 Decimeter zum Rothglühen erhitzt iſt; das Arſenik ſetzt ſich dann in Form eines ſchmalen ſpiegelnden Ringes, dicht vor der erhitzten Stelle ab, ſo daß es dadurch auf einer kleinen Oberfläche geſammelt wird.

Die zweckmäßigſte Anordnung des Apparates iſt die in Fig. 248 dargeſtellte. A iſt die Flaſche, worin das Waſſerſtoffgas entwickelt wird; ſie muß ſo groß gewählt werden, daß ſie von der zu unterſuchenden Flüſſigkeit nur höchſtens zu $\frac{1}{5}$ angefüllt wird; jedoch muß ſie auch nicht überflüſſig groß ſein. Man bringt in dieſe Flaſche einige Stücke Zinkblech und etwas Waſſer. Der

Kork der Flaſche iſt zweimal durchbohrt; um zuerſt das Rohr mn durchzulaſſen; dies iſt etwa 1 Centimeter weit; es dient als

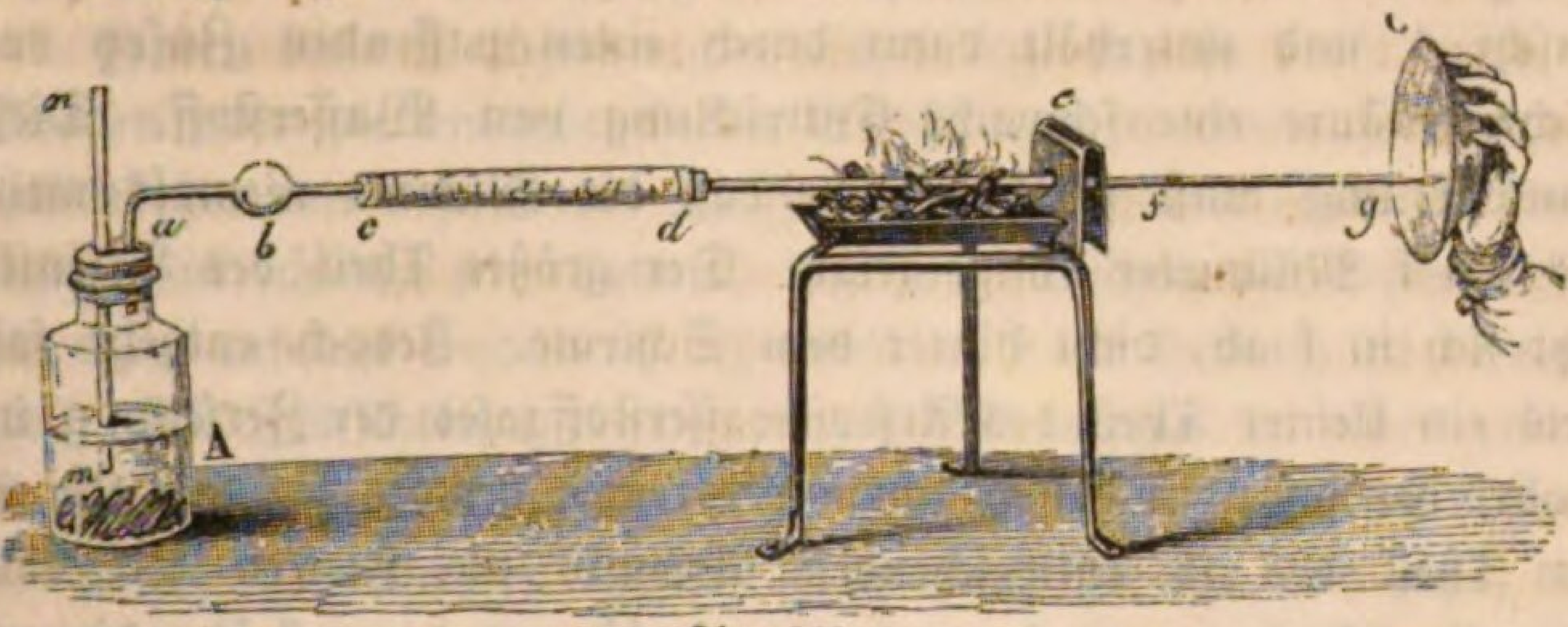


Fig. 248.

Eingußrohr und taucht nur eben in das Waſſer. In die zweite Oeffnung des Korkes wird das rechtwinklich gebogene Rohr abc befeſtigt, dies iſt bei b zu einer Kugel aufgeblaſen, in der ſich der größte Theil des mit fortgeriſſenen Waſſers verdichtet. Aus dieſem Kugelrohr ſtrömt das Gas durch das Rohr cd, welches mit Asbeſt gefüllt iſt, wodurch die vom Gasſtrom noch mit fortgeriſſenen flüſſigen Theilchen zurückgehalten werden; ein enges Rohr, dfg, 3 — 4 Decimeter lang, an ſeinem Ende g zu einer Spitze ausgezogen, ſchließt den Apparat.

Zuerſt läßt man durch einen Strom von Waſſerſtoffgas alle atmoſphäriſche Luft aus dem Apparate austreiben; darauf erhitzt man das Rohr dg in einer Länge von etwa 1 Decimeter durch einige auf einem Roſte liegende Kohlen. Man wählt hierzu zweckmäßig ein Rohr aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe; ſonſt müßte man das Rohr mit einem Blatte Rauſchgold umwickeln, damit es nicht durch die Hitze zu ſehr ſeine Form verlöre. Der Schirm e dient dazu den Theil fg des Rohrs vor der Hitze zu ſchützen. Man zündet dann das Gas an der Mündung g des Rohrs an. Die Waſſerſtoffgas-Entwicklung wird nun einige Zeit fortgeſetzt, wobei man zu beachten hat, ob ſich in dem vorderen Theile des Rohrs fg nichts abſetzt; auch prüft man, ob ſich aus der Flamme auf eine hineingehaltene porcellanene Untertaſſe keine Flecken abſetzen. Man überzeugt ſich auf dieſe Weiſe, ob die angewandten Reagentien auch nicht ſchon für ſich Arſenik-Flecken geben, oder ob ſie arſenikfrei ſind.

Wenn man ſich hierüber poſitive Gewißheit verſchafft hat, ſo bringt man die zu unterſuchende Flüſſigkeit in die Entwicklungsflaſche A und unterhält dann durch einen paſſenden Zuſatz von Schwefelſäure eine ſchwache Entwicklung von Waſſerſtoff. Dieſe Entwickelung muß ſo ſtark ſein, daß die Flamme niemals mehr als 5—7 Millimeter Länge zeigt. Der größte Theil des Arſeniks ſetzt ſich in f ab, dicht hinter dem Schirme. Jedoch entgeht faſt ſtets ein kleiner Theil des Arſenikwaſſerſtoffgaſes der Zerſetzung im Rohr, der dann in der Flamme verbrennt. Man hat deshalb einen Theil des ſo entweichenden Arſeniks als Flecken auf dem Porcellanſcherben aufzuſammeln; dieſe können dann ſpäter dienen, um an ihnen einige der für das Arſenik charakteriſtiſchen Reaktionen zu zeigen.

Wenn die geprüfte Flüſſigkeit Antimon enthielte, ſo würde man ebenfalls im Rohr fg (Fig. 248) einen Metallſpiegel erhalten, dieſer metalliſche Abſatz würde ſich aber von dem Arſenikſpiegel theils dadurch unterſcheiden laſſen, daß er ſich nicht, wie der Arſenikſpiegel, leicht verflüchtigen läßt, theils durch andere Eigenſchaften, die wir bei der Betrachtung des Antimons weiter auseinanderſetzen werden.

§ 237. Die ſo eben beſchriebenen Methoden ſind ſehr leicht auszuführen, ſie laſſen auch die geringſten Mengen von Arſenik mit vollkommener Sicherheit erkennen, wenn daſſelbe als arſenige Säure, als Arſenikſäure, oder auch als Schwefelarſenik vorhanden iſt; denn letzteres kann zuvor durch Salpeterſäure in Arſenikſäure verwandelt werden.

Weniger einfach wird aber die Aufgabe, wenn es ſich darum handelt, die Gegenwart von ſehr wenig Arſenik in einer beträchtlichen Menge von organiſchen Subſtanzen zu erkennen, wie dies meiſtens bei Fällen von Vergiftung der Fall iſt. Wir wollen kurz den dann einzuſchlagenden Weg beſchreiben:

Iſt noch etwas übrig von den Speiſen, Getränken u. ſ. w. von denen man vermuthen kann, daß durch ſie die Vergiftung ſtatt gefunden hat, ſo muß man nachſuchen, ob ſich nicht am Boden der Gefäße arſenige Säure als ein weißes Pulver abgeſetzt hat, die man dann unmittelbar durch die oben beſchriebenen Reac-

tionen erkennen könnte. Eben ſo hat man die etwa vorhandenen ausgebrochenen Subſtanzen zu unterſuchen.

Haben dieſe Nachſuchungen nichts ergeben, ſo preßt man die Speiſen oder die ausgebrochenen Subſtanzen in einem ſehr reinen und vorher mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchenen leinenen Tuche aus; man ſcheidet jene dadurch in einen flüſſigen und feſten Theil, die man anfangs beſonders behandelt, um ſie hernach zu vereinigen. Die Flüſſigkeiten werden durch Abdampfen in einer reinen Porcellanſchale concentrirt. Da ſie faſt immer organiſche Subſtanzen gelöſt enthalten, ſo werden ſie meiſtens zu dick und zähe, um ſie gleich ſo in den Marſh'ſchen Apparat bringen zu können. Sie würden darin ſo ſtark ſchäumen, daß es große Schwierigkeiten haben würde, den Verſuch gehörig auszuführen. Ferner iſt auch die Gegenwart organiſcher Subſtanzen den für die Erkennung des Arſeniks wichtigen Reaktionen ſehr hinderlich. Man muß alſo zuerſt die organiſchen Subſtanzen zerſtören. Das beſte iſt die Flüſſigkeiten bedeutend zu concentriren, und dann eine ſolche Menge von concentrirter Schwefelſäure zuzuſetzen, wie man zur Zerſtörung der in Löſung geglaubten organiſchen Subſtanz erforderlich glaubt. Man verdunſtet hierauf, um die Schwefelſäure wieder zu verjagen. Die organiſche Subſtanz wird dabei zerſtört und bleibt in Form einer ſchwammigen Kohle zurück. Dieſe benetzt man mit concentrirter Salpeterſäure und erhitzt damit von neuem, um dieſe Säure zu verjagen; dabei entwickeln ſich reichliche braunrothe Dämpfe. Wenn Arſenik vorhanden war, ſo iſt es jetzt als Arſenikſäure im Rückſtande, die ſich ſehr leicht in Waſſer auflöſt Man löſt jenen in wenig ſiedendem deſtillirtem Waſſer auf, filtrirt und erhält dann, wenn die Verkohlung gut ausgeführt iſt, eine faſt farbloſe oder doch nur wenig gefärbte, ſehr dünnflüſſige Löſung, die ſich nun leicht im Marſh'ſchen Apparate weiter behandeln läßt.

Die feſten Subſtanzen, die im Preßtuche zurück blieben, werden nun eben ſo durch Schwefelſäure verkohlt. Zu dieſem Zwecke übergießt man ſie mit etwa einem Fünftel ihres Gewichts concentrirter Schwefelſäure und erhitzt darauf. Dabei wird die ganze Maſſe flüſſig, man verjagt die Schwefelſäure durch Erhitzen

benetzt die rückſtändige Kohle mit Salpeterſäure, die man dann auch wieder verdampft. Den Rückſtand nimmt man in ſiedendem deſtillirten Waſſer auf. Nach dem Filtriren erhält man eine klare Flüſſigkeit von demſelben Anſehen, wie die durch Behandlung des flüſſigen Theils erhalten. Man vereinigt beide Flüſſigkeiten und behandelt ſie nun gemeinſchaftlich in dem Marſh'ſchen Apparate.

Iſt die arſenige Säure in den unterſuchten Subſtanzen in beträchtlicher Menge vorhanden, ſo kann man die Verkohlung durch Schwefelſäure und die verſchiedenen Abdampfungen in Porcellanſchalen vornehmen. Iſt aber das Gift nur in geringer Menge vorhhanden, ſo muß man befürchten, daß ſich dann eine zu beträchtliche Menge arſeniger Säure verflüchtigt bei der hohen Temperatur, die zur Verjagung der Schwefelſäure angewandt werden muß. Ganz beſonders hat man dies zu befürchten, wenn die Subſtanzen viel Chlorüre enthalten, weil ſich dann Chlorarſenik bilden kann, was ſehr flüchtig iſt. Für alle Fälle iſt es deshalb zweckmäßiger die Verkohlung in einer Glasretorte vorzunehmen, wobei man eine Vorlage vorlegt, deren Wände man mit deſtillirtem Waſſer benetzt hat. Die überdeſtillirten Flüſſigkeiten verdichten ſich in der Vorlage und man kann ſie hernach auf einen Gehalt an Arſenik prüfen.

Hat man an einer Leiche zu unterſuchen, ob eine Vergiftung ſtatt gefunden hat, ſo hat man mit dem Inhalte des Magens, nachdem man ihn wohl beſehen hat, um etwa in Subſtnaz darin enthaltene arſenige Säure aufzufinden; ſo wie mit dem in der Blaſe enthaltenen Urin ebe ſo zu verfahren, wie oben mit den Speiſen und den durch Erbrechen entleerten Subſtanzen.

Es kann aber auch vorkommen, daß man noch lange nach dem Tode eines Menſchen eine ſtatt gefundene Vergiftung nachzuweiſen hat, wo dann die Leiche bereits mehr oder weniger in Verweſung übergegangen iſt. Man hat dann die Unterſuchung mit dem vorzunehmen, was noch vom Magen übrig iſt, und mit den Theilen, wovon das Gift vorzugsweiſe abſorbirt wird, wie das Herz, die Milz u. ſ. w. Man zerſchneidet dieſe Theile in

kleine Stücke und verkohlt ſie dann in einer gläſernen Retorte auf die obige Weiſe mit Schwefelſäure.

Man kann die animaliſchen Subſtanzen auch auf die Weiſe zerſetzen, daß man ſie zuerſt gut zerhackt, dann in einem Mörſer zerſtampft, nun in Waſſer aufſchwemmt und in dieſes ſo lange einen Strom von Chlorgas leitet, bis die organiſche Subſtanz ſich in farbloſen Flocken abſetzt. Die Flüſſigkeit muß dabei mit Chlor geſättigt ſein. Man ſtellt die Flaſche verkorkt zwölf Stunden bei Seite. Sie muß nach Verlauf dieſer Zeit noch ſtark nach Chlor riechen. Man filtrirt ſie dann und concentrirt ſie in einer Retorte mit Vorlage. Wenn nur noch ein geringer Rückſtand in der Retorte iſt, ſo bringt man dieſen in den Apparat von Marſh. Man prüft dann auch, wenn es nöthig iſt, die in der Vorlage verdichteten Flüſſigkeit auf einen Gehalt an Arſenik.

Es verſteht ſich von ſelbſt, daß alle bei den verſchiedenen Operationen angewandten chemiſchen Reagentien rein ſein und mit der größten Sorgfalt vorher unterſucht werden müſſen, ob ſie auch nicht die geringſte Spur von Arſenik enthalten. Wenn dann die Unterſuchung übrigens gut durchgeführt iſt, ſo kann der Unterſuchende volles Vertrauen zum Reſultat ſeiner Unterſuchung haben.

Da es aber weſentlich iſt, daß auch die Richter dies Vertrauen theilen und kein Zweifel über das Reſultat der Unterſuchung beſtehe, wenn aus ihr auf Gegenwart von Arſenik geſchloſſen iſt, ſo muß verlangt werden, daß der Unterſuchende, ganz analog den wirklichen Unterſuchungen, ganz dieſelben Arbeiten mit denſelben Reagentien in derſelben Menge und in genau ähnlichen Apparaten und Gefäßen ohne Zuſatz verdächtiger Subſtanz zuerſt ausführe, um überzeugend darzuthun, daß das erhaltene Arſenik wirklich nicht aus den Reagentien herſtammt. Man hat dem Gerichte dann einzureichen: einerſeits das Rohr dfg (Fig. 248) vom Marſh'ſchen Apparate, worin man ſchließlich das Produkt aus den verdächtigen Subſtanzen behandelt hat, ſowie auch die Schalen, auf denen man Flecken zu erlangen geſucht hat; andererſeits das analoge Rohr des zweiten Marſh'ſchen Apparates, worin man ſchließlich das Produkt nur mit den Reagen-

tien für ſich vorgenommenen Arbeiten behandelt hat, ſo wie auch die Schalen, auf denen man Flecken zu erhalten geſucht hat. Die Vergleichung dieſer Reſultate wird dann bei Niemandem ferneren Zweifel beſtehen laſſen können.*)

Bor.

Boron.

Aequivalent: B = 136,15.

§ 238. Das Bor*) findet ſich in der Natur mit Sauerſtoff verbunden als Borſäure, die ſowohl frei als in Verbindung mit Baſen vorkommt. Um aus der Borſäure das Bor zu erhalten, ſchmilzt man zuerſt dieſe Säure bei Rothglühhitze in einem Platintiegel, um ſie von ihrem Waſſer zu befreien und bringt ſie nun fein gepulvert mit einem Stück Kalium oder Natrium in ein völlig trocknes und an einem Ende geſchloſſenes Glasrohr, welches man dann mit einigen Kohlen erwärmt. Im Moment der Zerſetzung findet eine kleine Exploſion ſtatt. Das Kalium entzieht dabei einem Theile der Borſäure ihren Sauerſtoff, wird ſo in Kalium-

*) In Betreff der übrigen Details vergleiche man: le rapport fait à l'Académie des sciences sur la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. Comptes rendus de l'Académie des sciences, tome XII, page 1076; ſo wie auch: F. Wöhler und E von Siebold, das forenſiſch-chemiſche Verfahren bei einer Arſenik-Vergiftung. Berlin 1847.

*) Das Bor wurde gleichzeitig in England von Davy, und in Frankreich von Gay-Lussac und Thenard entdeckt.

oxyd oder Kali verwandelt, welches ſich dann mit der noch unzerſetzten Borſäure zu borſaurem Kali vereinigt. Wird nun die erkaltete Maſſe mit Waſſer behandelt, ſo löſt ſich das borſaure Kali im Waſſer auf, während das Bor in der Flüſſigkeit als ein ſehr feines Pulver herumſchwimmt. Man ſammelt es auf einem möglichſt kleinen Filter und wäſcht es mit deſtillirtem Waſſer völlig aus, bis ein Tropfen des Waſchwaſſers keinen merklichen Rückſtand beim Verdunſten auf einem reinen Uhrglaſe hinterläßt.

Das Bor ſtellt ein braunes Pulver dar, welches nicht ſchmilzt, wenn man es in einem nicht darauf wirkenden Gaſe bis zum Rothglühen erhitzt, z. B. im Waſſerſtoffgaſe. Erhitzt man es aber bei Luftzutritt, ſo entzündet es ſich, und verbrennt zu Borſäure; dieſe Verbrennung geht aber nur ſehr ſchwierig vollſtändig vor ſich; denn die Borſäure ſchmilzt, ſo wie ſie ſich bildet, überzieht, wie ein Firniß das noch nicht veränderte Bor und ſchützt dieſes ſo vor weiterer Berührung mit der Luft.

Verbindungen des Bors mit Sauerſtoff.

Wir kennen nur eine Verbindung von Bor mit Sauerſtoff.

Borſäure. BO^3

§ 239. Die Borſäure kommt in der Natur ſowohl im freien Zuſtande, als auch in Verbindung mit Natron vor; mit letzterem bildet ſich das unter den Namen Borax techniſch angewandte Salz.

In gewiſſen vulkaniſchen Gegenden Toscana's, die Maremmen von Toscana genannt, ſteigen aus Spalten im Boden Strahlen von Dämpfen und Gaſen empor, die man suffioni nennt. Um dieſe Mündungen der Ausſtrömung herum haben ſich kleine Teiche oder Tümpel (lagoni) gebildet; die Dampf- und Gasſtrahlen, welche aus der Mitte dieſer Tümpel hervorbrechen,

heben erſt das Waſſer kegelförmig mit ſich empor, und entweichen dann in weißen Wirbeln in die Atmoſphäre.

Mittelſt grober Mauerungen hat man mit Lehm ausgekleidete Baſſins um jeden Mittelpunkt der Eruption herum gebaut, in welche dann zwei oder mehrere Suffionen ausmünden. In das am höchſten gelegene Becken (lagone) A (Fig. 249) leitet man das Waſſer naher Quellen. Nachdem dies vierundzwanzig Stun-

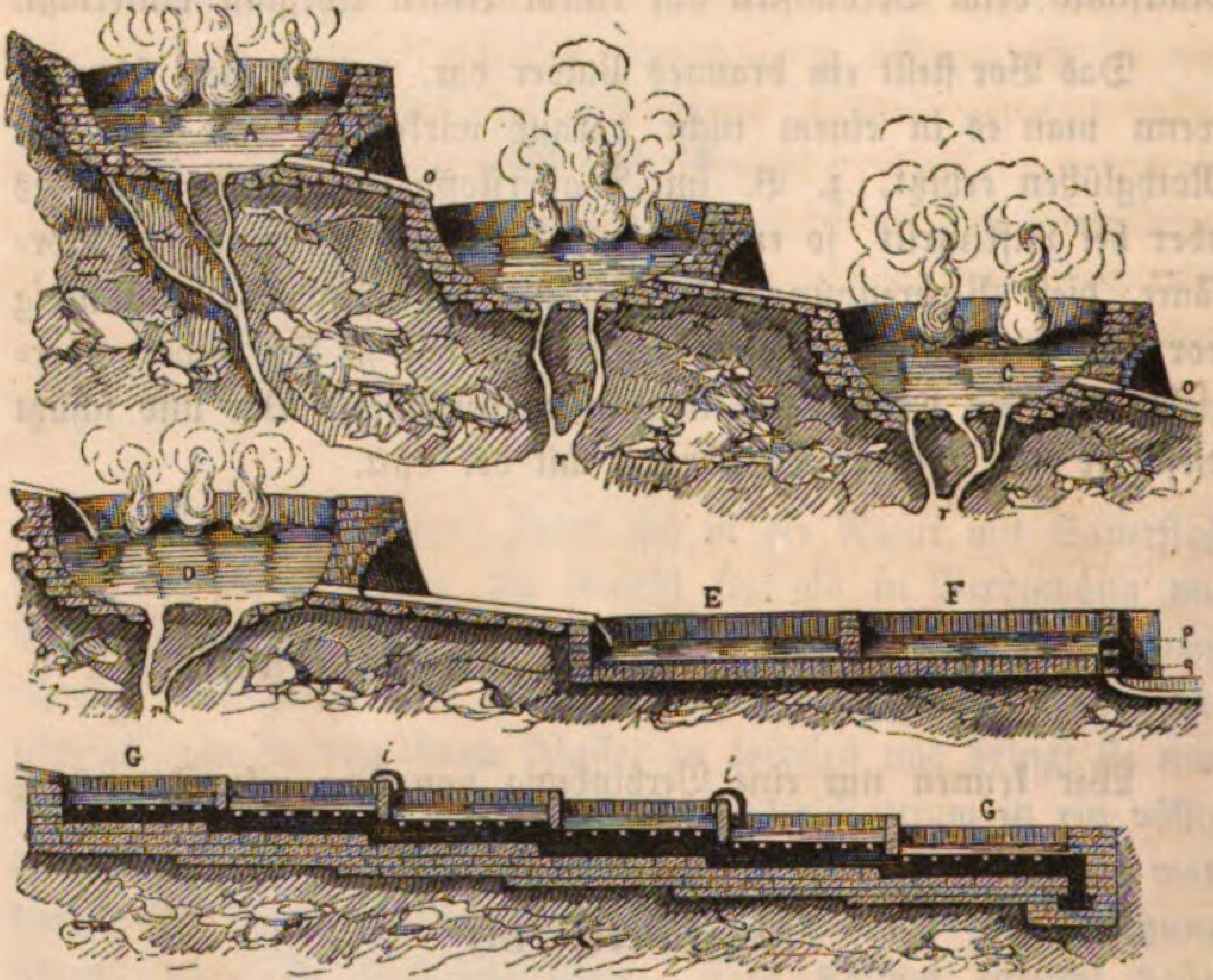


Fig. 249.

den darin geblieben und während dieſer Zeit fortwährend durch die hervorbrechenden Dämpfe in Bewegung erhalten iſt, läßt man die Flüſſigkeit des oberſten Beckens A in das zweite Becken B abfließen, in dem man es eben ſo lange läßt, wodurch es eine neue Menge von Borſäure auflöſt. Eben ſo läßt man die Flüſſigkeit durch die Becken C und D gelangen; ſobald ein unteres Becken entleert iſt, wird es gleich durch den bisherigen Inhalt des oberen Beckens gefüllt.

Aus dem letzten Becken D gelangt die Auflöſung in die Behälter E und F, wo man ſie 24 Stunden abſetzen läßt. Die hier

von den meiſten darin ſuspendirten erdigen Theilen befreite Flüſſigkeit wird klar abgelaſſen in den erſten Bleikeſſel G. Wie Fig. 249 zeigt, folgen deren mehrere etagenförmig nach einander; unter ihnen her läuft ein gemauerter Kanal, durch welchen beſtändig die heißen Dämpfe eines Suffionen hindurchſtreichen, wodurch die Flüſſigkeit der Bleikeſſel auf einer zur Verdunſtung hinlänglich hohen Temperatur erhalten wird.

Man läßt die Flüſſigkeit 24 Stunden im erſten Keſſel, worauf ſie bis zur Hälfte eingedunſtet iſt. Sie gelangt dann in den nächſten tieferen Keſſel, bleibt dort eben ſo lange und durchläuft ſo die ganze Reihe der Keſſel. In dem letzten hat ſie eine ſolche Concentration erlangt, daß ſie nun beim Erkalten in den Bottigen oder Kryſtalliſationsbehältern (Fig. 250) kriſtalliſirt. Die kryſtalliſirte Säure thut man dann in Körbe, um ſie abtropfen zu laſſen; ſie wird dann in dem Trockenraume (Fig. 251) getrocknet;

Fig. 250.

Fig. 251.

dieſer iſt eine Art von Ofen unter deſſen Sohle der heiße Dampf eines Suffionen durch Kanäle circulirt.

Die ſo erhaltene Borſäure iſt aber keineswegs rein; ſie enthält wohl 18 bis 25 Procent fremdartige Subſtanzen. Durch Auflöſen in ſiedendem Waſſer und nochmalige Kryſtalliſation wird ſie gereinigt.

In Laboratorien ſtellt man die Borſäure oft aus dem Borax dar, der im Handel ſehr rein vorkommt. Zu dieſem Zwecke löſt man 1 Th. Borax in 2½ Th. ſiedendem Waſſer und ſetzt dann ſo viel concentrirte Salzſäure hinzu, daß die Auflöſung ſtark ſauer auf Lakmus reagirt. Beim Erkalten ſcheidet ſich die Borſäure in

dünnen Blättchen aus. Man läßt die Kryſtalle gut abtropfen und ſpült ſie mit wenig Waſſer ab. Will man ganz reine Borſäure erhalten, ſo muß man ſie noch einmal in kochendem Waſſer auflöſen und wieder kryſtalliſiren laſſen.

Die kryſtalliſirte Borſäure bildet farbloſe Blättchen, welche 43,6 Procent Kryſtallwaſſer enthalten. Beim Erhitzen ſchmilzt ſie zuerſt in ihrem Kryſtallwaſſer, dann entweicht dieſes, bei Rothglühhitze ſchmilzt ſie zu einer farbloſen Flüſſigkeit, die beim Erkalten zu einer durchſichtigen glaſigen Maſſe erſtarrt. Bei ihrem Uebergange aus dem vollkommen flüſſigen Zuſtande in den vollkommen feſten, durchläuft die Borſäure alle Zwiſchenſtufen des teigartigen halbflüſſigen Zuſtandes. Sie kann deshalb, wie alle die Subſtanzen, welche dieſe Eigenſchaft zeigen, nicht auf trocknem Wege oder auf dem Wege der Schmelzung kryſtalliſirt erhalten werden, ſo daß ſie beim Erkalten nach dem Feſtwerden noch völlige Durchſichtigkeit zeigt. Wenn man ſie nun in dieſem Zuſtande aufbewahrt, ſo wird ſie, ſelbſt in luftdicht verſchloſſenen Glasröhren, bald opak; die Moleküle ſtreben bei gewöhnlicher Temperatur ſich nach den Geſetzen der Kryſtalliſation zu ordnen, denen ſie bei dieſer Temperatur gehorchen. Dadurch erfolgen zahlloſe kleine Sprünge, welche nun bald die Durchſichtigkeit zerſtören. Läßt man geſchmolzene Borſäure an der Luft liegen, ſo bedeckt ſie ſich bald an ihrer Oberfläche mit einer weißen pulverigen Kruſte, was davon herrührt, daß die waſſerfreie Säure aus der Luft Waſſer anzieht und ſo in Borſäurehydrat übergeht.

100 Th. Waſſer löſen bei 10° 2 Th. kryſtalliſirte Borſäure auf, bei 100° 8 Theile; eine im Sieden geſättigte Löſung ſetzt alſo beim Erkalten auf gewöhnliche mittlere Temperatur ¾ der gelöſten Säure wieder ab.

Die Auflöſung der Borſäure ſchmeckt ſchwach ſauer; ſie röthet Lakmus, aber nur weinroth, nach Art der ſchwachen Säuren. Indeſſen treibt die Borſäure ſchon in der Kälte die Kohlenſäure aus ihren Verbindungen aus. Auf trocknem Wege treibt die Borſäure die ſtärkſten Säuren aus, weil ſie ſo ſchwer flüchtig iſt, daß ſie in der Weißglühhitze noch nicht zum Sieden kommt; jedoch iſt bei dieſer Temperatur die Spannkraft ihres Dampfes ſo beträcht=

lich, daß ſie bei längerem Verweilen in dieſer Temperatur völlig verdampft. Bei Rothglühhitze treibt die Borſäure Schwefelſäure aus ihren Verbindungen aus.

Man hat die Zuſammenſetzung der Borſäure dadurch beſtimmt, daß man die Gewichtszunahme beſtimmt hat, welche beim Erhitzen des Bors an der Luft und bei ſeiner Verwandlung in Borſäure ſtatt findet. Man hat für ihre Zuſammenſetzung gefunden:

Sauerſtoff	68,78
Bor	31,22
	100,00

Was nun aber die Formel anbetrifft, die wir der Borſäure zu geben haben, ſo iſt es ſchwierig dieſe genügend zu begründen Die Anzahl der beſtimmten Verbindungen des Bors iſt noch ſehr beſchränkt, ſo daß die Regeln, nach denen wir bisher die Aequivalente der einfachen Körper beſtimmten, hier nicht ausreichen.

Einige Chemiker nehmen für die Borſäure die Formel BO^6 an; danach ergäbe ſich das Aequivalent des Bors aus der Proportion:

$$68{,}78 : 31{,}22 = 600 ; x, \text{ wonach } x = 272{,}3.$$

Andere nehmen die Formel BO^3 an; danach ergiebt ſich das Aequivalent des Bors aus der Proportion:

$$68{,}78 : 31{,}22 = 300 : x, \text{ wonach } x = 136{,}15.$$

Die aus Auflöſungen kryſtalliſirte Säure enthält 43,6 Procent Waſſer; dieſe Waſſermenge enthält eben ſo viel Sauerſtoff, wie die waſſerfreie Säure.

Die Formel der kryſtalliſirten Borſäure iſt danach:

nach der erſten Annahme ...... $BO^6 + 6\ HO$,
nach der zweiten " " ...... $BO^3 + 3\ HO$.

Verbindung des Bors mit Chlor.

Chlorbor. BCl^3.

(Borchlorür.)

§ 240. Man erhält dieſe Verbindung durch Erhitzen von Bor in einem Strome von Chlorgas, oder einfacher durch Erhitzung eines innigen Gemenges von Borſäure mit Kohle in einem Porcellanrohr in einem Strome von trocknem Chlorgas.

Das Chlorbor iſt ein farbloſes Gas, welches an feuchter Luft einen dicken weißen Rauch bildet. Seine Dichtigkeit iſt 4,035. In Berührung mit Waſſer zerſetzt es ſich in Chlorwaſſerſtoffſäure und in Borſäure. Die Formel des Chlorbors iſt alſo analog der Borſäure, indem darin deren Sauerſtoff durch eine äquivalente Menge von Chlor erſetzt iſt. 1 Volum Chlorborgas enthält 1½ Vol. Chlor. So hat man:

1½ Vol. Chlor	3,660	90,72
Bor	0,375	9,28
	4,035	100,00.

Verbindung des Bors mit Fluor.

Fluorbor. BF^3

(Borfluorür.)

§ 241. Man erhält eine gasförmige Verbindung von Fluor mit Bor, wenn man bei ſehr hoher Temperatur in einer kleinen Porcellanretorte ein Gemenge von 2 Th. Flußſpath mit 1 Th.

geſchmolzener Borſäure erhitzt. Ein Theil der Borſäure zerſetzt ſich dabei, indem deren Sauerſtoff ſich mit dem Calcium verbindet und der ſo entſtandene Kalk mit noch nicht zerſetzter Borſäure borſauren Kalk bildet, während das freigewordene Fluor ſich mit dem reducirten Bor zu Fluorbor vereinigt. Folgende Gleichung drückt die ſtattfindende Zerſetzung aus:

$$2BO^3 + 3\,CaFl = BF^3 + (BO^3 + 3\,CaO).$$

Das Fluorbor bildet ein farbloſes Gas von erſtickendem Geruch und ſtark ſaurem Geſchmack. Seine Dichtigkeit iſt 2,37; es löſt ſich in Waſſer in ſehr großer Menge auf, und zieht das Waſſer mit ſo großer Heftigkeit an, daß es organiſche Subſtanzen auf ähnliche Weiſe verkohlt, wie concentrirte Schwefelſäure (§ 234). Wegen dieſer großen Verwandtſchaft zum Waſſer, verbreitet es in Berührung mit der Luft einen dicken weißen Rauch.

Die Zuſammenſetzung des Fluorbors entſpricht der der Borſäure; ſeine Formel iſt alſo: BF^3.

Waſſer löſt ſein 700 — 800 faches Volum Fluorborgas auf. Man erhält dieſe Löſung im concentrirten Zuſtande leicht auf folgende Art:

Man ſchmilzt gleiche Theile Flußſpath und Borax zuſammen, pulvert dies Gemenge und erhitzt es in einer Glasretorte mit concentrirter Schwefelſäure; es deſtillirt dann eine ſaure Flüſſigkeit über, die eine ſehr concentrirte Auflöſung von Fluorbor in Waſſer iſt. Verdünnt man dieſe Auflöſung mit mehr Waſſer, ſo zerſetzt ſie ſich; Borſäure wird abgeſchieden und eine beſondere Säure gebildet, die man Borfluorwaſſerſtoffſäure genannt hat. Dieſe Säure iſt wahrſcheinlich analog der Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure, von der wir gleich ſprechen werden, und die auch beſſer ſtudirt iſt.

Kieſel.

Silicium.

Aequivalent: $Si = 266{,}7$.

§ 242. Der Kieſel oder das Silicium*) bildet mit Sauerſtoff verbunden die Kieſelſäure, welche eine der auf unſerer Erde häufigſten Subſtanzen iſt.

Wird Kieſelſäure mit Kalium erhitzt, ſo zerſetzt ſie ſich in Kieſel und in Sauerſtoff, der ſich mit dem Kalium zu Kali verbindet, welches letztere dann mit noch unzerſetzter Kieſelſäure kieſelſaures Kali bildet. Jedoch findet die Zerſetzung nur ſchwierig ſtatt, auch erhält man auf dieſem Wege den Kieſel nicht rein. Es iſt deshalb vorzuziehen, daß man eine Verbindung von Fluor mit Kieſel und von Fluor mit Kalium, deren Darſtellung wir erſt ſpäter beſchreiben können, durch Kalium zerſetzt. Man bringt dieſe beiden Subſtanzen in ein ſorgfältig getrocknetes Glasrohr und erhitzt dies mit einigen Kohlen.

Fluorkieſelkalium	Fluorkalium		
	Fluorkieſel . . .	Kieſel	
		Fluor	Fluorkalium.
Kalium			

$$(3\,KF + 2SiF^3) + 6\,K = 9\,KF + 2\,Si.$$

Man bringt das Zerſetzungsprodukt dann in kaltes Waſſer, wovon das Fluorkalium aufgelöſt wird; den zurückbleibenden Kieſel bringt man auf ein kleines Filter, auf dem man ihn mit deſtillirtem Waſſer auswäſcht, bis das Waſchwaſſer beim Ver-

*) Kieſel oder Silicium wurde im reinen Zuſtände zuerſt von Berzelius dargeſtellt.

dunſten auf einem Uhrſchälchen keinen merklichen Rückſtand mehr läßt.

Der Kieſel iſt ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen in verſchloſſenen Gefäßen nicht ſchmilzt. An der Luft erhitzt, entzündet er ſich und verwandelt ſich in Kieſelſäure.

Verbindung des Kieſels mit Sauerſtoff.

Man kennt nur eine Verbindung von Kieſel mit Sauerſtoff, nämlich die Kieſelſäure.

Kieſelſäure. SiO^3.

§ 243. Die Kieſelſäure auch Kieſelerde genannt, gehört zu den verbreitetſten Subſtanzen auf der Oberfläche unſrer Erde. Im freien Zuſtande bildet ſie den Bergkryſtall, den Quarz, die Quarzſand-Arten, die Sandſteine u. ſ. w. In Verbindung mit Thonerde, Kali oder Natron, Kalk, Magneſia und Eiſenoxyd bildet die Kieſelſäure eine große Menge der allerhäufigſten Mineralien und Gebirgsarten, wie die Granite, die Thonſchiefer u. ſ. w. Kurz für alle Gebirgsarten, in denen nicht Kalk als Hauptbeſtandtheil auftritt, iſt die Kieſelſäure der wichtigſte Stoff.

Völlig rein und kryſtalliſirt bietet ſich uns die Kieſelſäure im farbloſen Bergkryſtall dar. Die Hauptform dieſer Kryſtalle iſt ein reguläres, 6ſeitiges Prisma an den Enden durch eine 6ſeitige Pyramide zugeſpitzt (Fig. 56 pag. 37.); ſie gehört alſo dem dritten oder dem rhomboëdriſchen Kryſtallſyſteme an. Der Bergkryſtall beſitzt eine ſo bedeutende Härte, das er Glas ritzt. Seine Dichtigkeit iſt 2,6.

Selbſt die höchſten Temperaturen, die wir in unſeren Oefen hervorzubringen vermögen, reichen nicht hin, um den Bergkryſtall zu ſchmelzen; vor dem Knallgasgebläſe läßt er ſich aber zu einer glaſigen Kugel ſchmelzen.

Der Bergkryſtall widerſteht bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung aller Reagentien, mit Ausnahme der Fluorwaſſerſtoffſäure, die ihn, wie wir bald ſehen werden, kräftig angreift; bei höherer Temperatur wird er auch von kauſtiſchem Kali und Natron angegriffen.

Die Kieſelſäure läßt ſich leicht im amorphen Zuſtand erhalten, wo ſie dann mehr charakteriſtiſche Eigenſchaften darbietet.

Hiezu ſchmilzt man in einem Platintiegel 1 Th. ſehr fein gepulverten Quarz mit 4 Th. kohlenſaurem Kali oder Natron zuſammen; dabei verbindet ſich die Kieſelſäure unter Austreibung von Kohlenſäure mit dem Kali zu kieſelſaurem Kali. Die geſchmolzene Maſſe löſt ſich in Waſſer vollſtändig auf, falls die Hitze beim Schmelzen ſtark genug war. Verdünnt man dann die Löſung mit viel Waſſer, und ſetzt Chlorwaſſerſtoffſäure zu, bis die Flüſſigkeit ſtark ſauer reagirt, ſo wird die Kieſelſäure aus ihrer Verbindung mit dem Kali ausſcheiden; ſie bleibt dann aber als eine durchſichtige Gallerte im Waſſer ſuspendirt, ſo daß man ſie in dieſem Zuſtande durch Filtration nicht von der Flüſſigkeit trennen kann.

Löſt man aber das obige zuſammengeſchmolzene Gemenge in wenig heißem Waſſer auf und ſchüttet dann in die concentrirte Flüſſigkeit Chlorwaſſerſtoffſäure, ſo ſcheidet ſich die Kieſelſäure in gelatinöſen Flocken ab, die man wohl abfiltriren kann.

Dennoch wird die Kieſelſäure vollſtändig erſt dann abgeſchieden, wenn man die mit Säure überſättigte Flüſſigkeit zur Trockne verdunſtet und den Rückſtand wieder mit ſiedendem Waſſer behandelt. Die Kieſelſäure ſcheidet ſich nun als eine feſte gelatinöſe Maſſe aus, die ſich vollſtändig auf dem Filter zurückhalten läßt. Die Kieſelſäure befindet ſich dann wahrſcheinlich im Hydratzuſtande; ſie verliert aber beim Trocknen dies Waſſer ſehr leicht und ſtellt dann ein mehliges, weißes, ſehr leichtes Pulver dar, welches durch das Glühen ſehr hart wird.

Die Kieſelſäure ſetzt ſich bisweilen als eine durchſichtige und feſte Gallerte ab, wenn man gewiſſe Subſtanzen welche jene Säure gelöſt enthalten einer freiwilligen und langſamen Zerſetzung überläſt. So verliert der Kieſelſäure-Aether, wenn er in ſchlecht

verkorkten Flaſchen aufbewahrt wird, endlich ſeinen Aether, worauf dann die Kieſelſäure als eine vollkommen durchſichtige Gallerte zurückbleibt, die mit der Zeit eine große Härte erlangt, ohne deshalb ihre Durchſichtigkeit zu verlieren.

§ 244. Die Zuſammenſetzung der Kieſelſäure ergiebt ſich aus der Analyſe des Chlorkieſels, den wir gleich näher beſchreiben werden. Der Chlorkieſel zerſetzt ſich, in Berührung mit Waſſer, in Kieſelſäure und Chlorwaſſerſtoffſäure. Man erhält alſo die Zuſammenſetzung der Kieſelſäure, wenn man im Chlorkieſel alles Chlor durch eine äquivalente Menge von Sauerſtoff erſetzt denkt. Die Analyſe des Chlorkieſels geſtattet uns alſo, aus deren Ergebniß direkt die Zuſammenſetzung der Kieſelſäure abzuleiten. Dabei befolgen wir die bereits (§ 214) beſchriebene Methode, die wir bei der Beſtimmung der Zuſammenſetzung der phosphorigen Säure anwandten. Wir werden auf dieſe Weiſe finden, daß die Kieſelſäure enthält:

Kieſel	47,06
Sauerſtoff	52,94
	100,00

Wenn wir nun die Formel der Kieſelſäure feſtſtellen wollen, ſo treten uns dieſelben Schwierigkeiten entgegen, wie bei der Borſäure. Vom Kieſel kennen wir, wie vom Bor, bisher nur ſehr wenige wohl beſtimmte Verbindungen.

Die meiſten Chemiker nehmen für die Kieſelſäure die Formel SiO^3 an, analog der der Schwefelſäure; das Aequivalent des Kieſels ergiebt ſich dann aus der Proportion:

$$52{,}94 : 47{,}06 = 300 : x,$$

$$\text{wonach } x = 266{,}7.$$

Andere geben der Kieſelſäure die Formel SiO^2, danach findet ſich das Aequivalent des Kieſels, ans der Proportion:

$$52{,}94 : 47{,}06 = 200 : x$$

$$\text{wonach } x = 177{,}8.$$

Von einigen wird für die Kieſelſäure die Formel SiO angenommen; wo dann das Aequivalent des Kieſels iſt = 88,9. Wir nehmen die Formel SiO^3 an, nicht weil ſie uns die paſſendſte und geeignetſte ſcheint, ſondern weil ſie bisher am allgemeinſten angenommen iſt. Wir werden danach das Aequivalent des Kieſels = 266,7 zu ſetzen haben.

Verbindung des Kieſels mit Chlor.

Chlorkieſel. $SiCl^3$

(Siliciumchlorür.)

§ 245. Wenn man Kieſel in einem Strome von Chlorgas erhitzt, ſo entzündet er ſich; dabei bildet ſich eine farbloſe flüchtige Flüſſigkeit, der Chlorkieſel $SiCl^3$. Leichter kann Chlorkieſel auf die Weiſe erhalten werden, daß man ein Gemenge von Kieſelſäure und Kohle in einem Porcellanrohre in einem Strome von Chlorgas erhitzt (Fig. 252). Das Chlor vermag für ſich allein

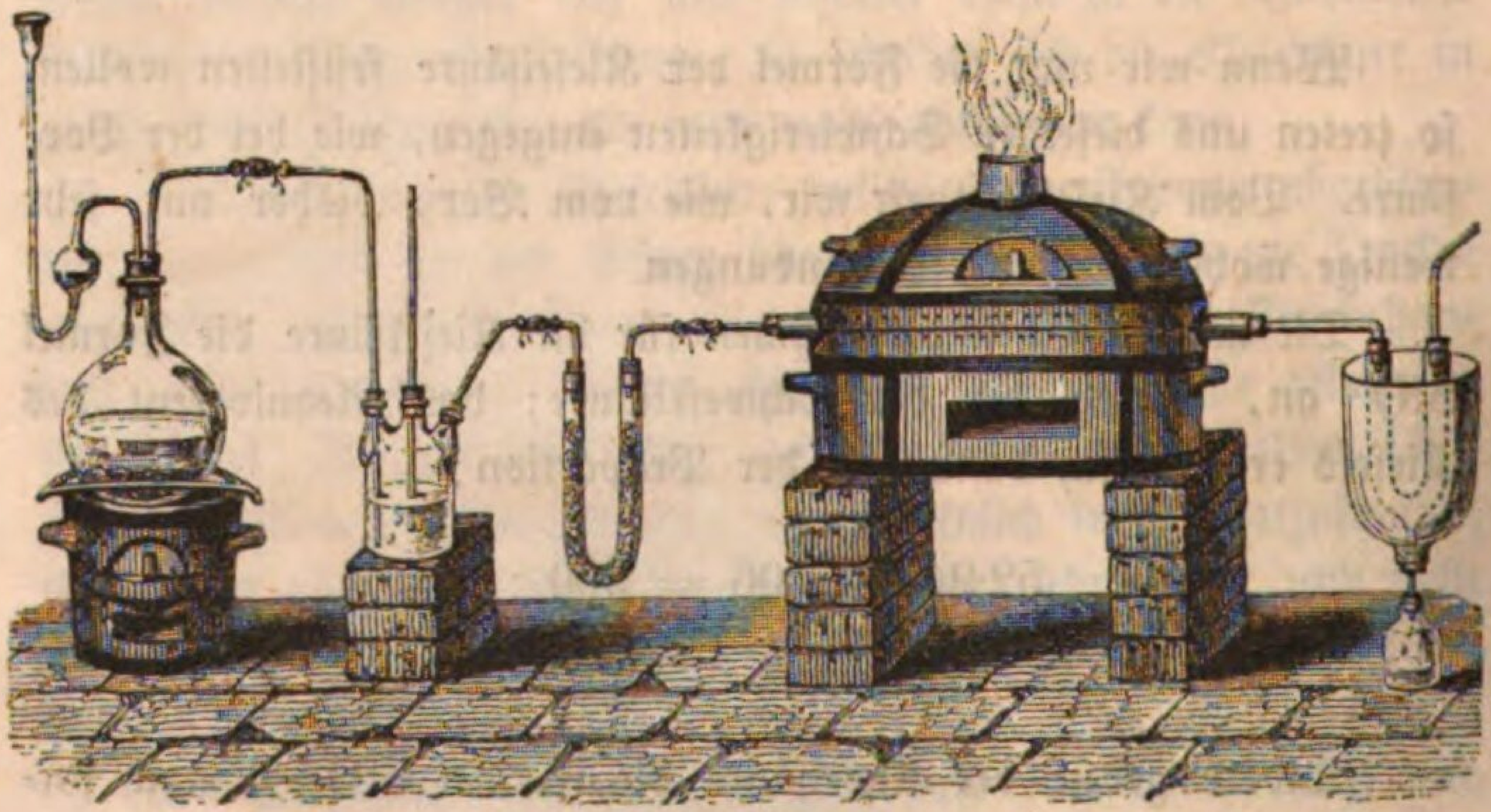


Fig. 252.

nicht aus der Kieſelſäure den Sauerſtoff auszutreiben, ſelbſt nicht bei hoher Temperatur; iſt aber Kohle zugegen, ſo geht die Zer-

ſetzung leicht vor ſich; indem ſich aus dem Sauerſtoff der Kieſelſäure und der Kohle Kohlenoxydgas bildet; den gebildeten Chlorkieſel fängt man in einer gut abgekühlten Vorlage auf. Die hiezu verwandte Kieſelſäure muß ſich in dem ſehr fein zertheilten Zuſtande befinden, worin man ſie bei der Zerſetzung des kieſelſauren Kali durch eine Säure erhält, denn Quarz, ſelbſt als feinſtes unfühlbares Pulver angewandt, giebt bei ſolcher Behandlung nur Spuren von Chlorkieſel.

Am beſten iſt es, die Kieſelſäure innig mit ihrem gleichen Gewichte Kienruß zu miſchen, und ſo viel Oel hinzuzufügen, als nöthig iſt, um aus dem Ganzen einen feſten Teig zu bilden, aus dem man Kugeln formt. Man rollt dieſe Kugeln in Kohlenſtaub und glüht ſie in einem verſchloſſenen Tiegel. Die zurückleibenden kleinen poröſen Maſſen bringt man dann in das Porcellanrohr.

Will man Chlorkieſel in größerer Menge darſtellen, ſo wendet man ſtatt eines Porcellanrohrs eine irdene Retorte C (Fig. 253) an, die etwa ein Liter faßt, und mit dem Tubulus a ver-

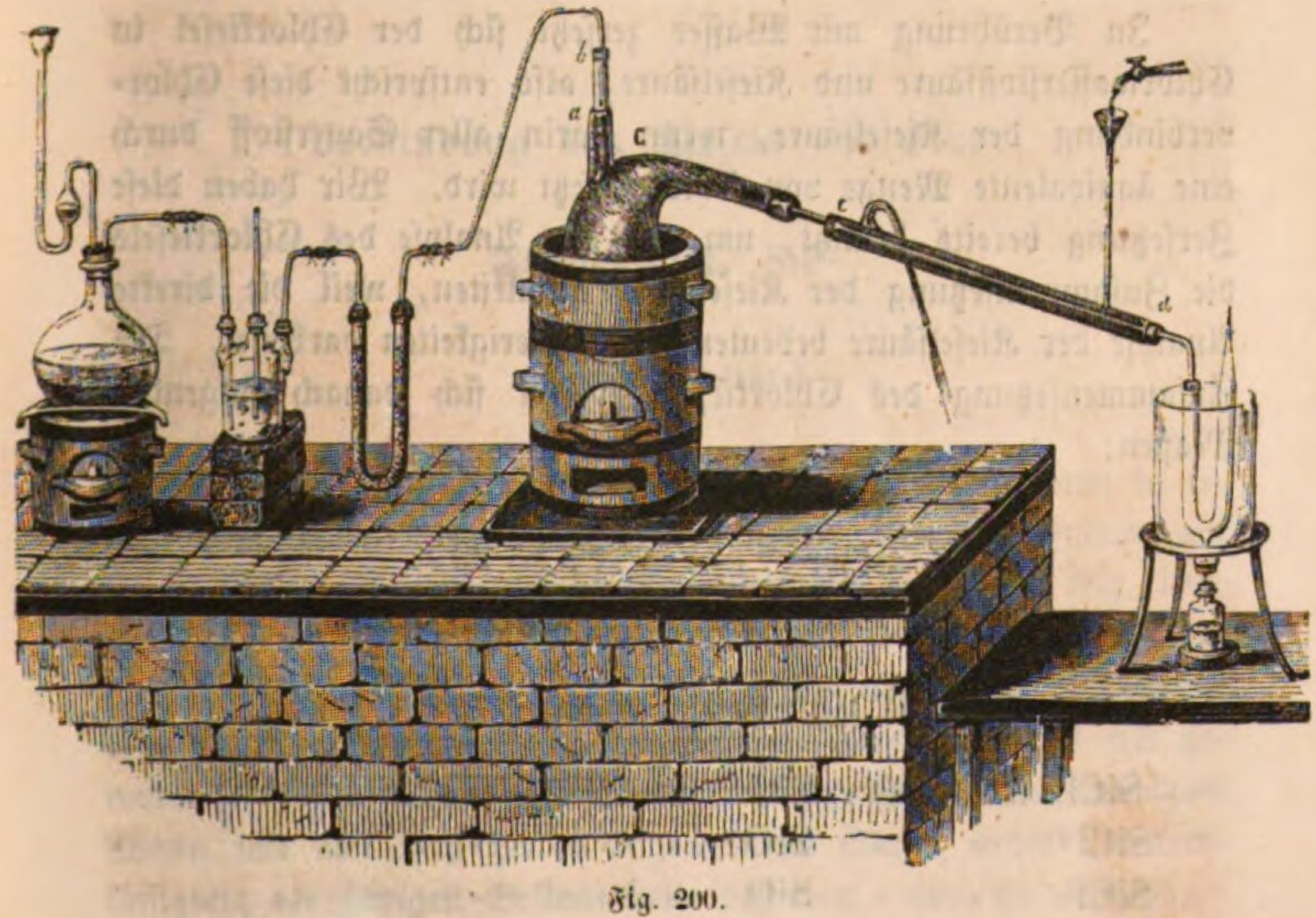


Fig. 200.

ſehen iſt. In dieſen Tubulus befeſtigt man ein enges Porcellanrohr b, welches bis auf den Boden der Retorte hinabreichen muß. Durch dies Rohr läßt man das trockne Chlorgas einſtrömen. Den Retortenhals verbindet man mit einem Kühlapparat cd; aus dieſem gelangen die Deſtillationsprodukte in ein Uförmig gebogenes Rohr, welches in einer umgeſtürzten Glocke mit einer Kältemiſchung umgeben wird. Das Uförmige Rohr hat an ſeinem unterſten Theile eine Oeffnung, worauf ein gerades Rohr feſt gelöthet iſt, das durch die untere Oeffnung der Glocke hindurchgeht und in eine völlig trockne Flaſche mündet, worin man den flüſſigen Chlorkieſel aufſammeln will.

Der erhaltene Chlorkieſel iſt jetzt noch durch aufgelöſtes überſchüſſiges Chlor gelb gefärbt, wovon man ihn durch Schütteln mit etwas Queckſilber befreit; deſtillirt man ihn dann noch einmal, ſo erhält man ihn völlig rein.

Der Chlorkieſel ſtellt ſo eine ſehr dünnflüſſige farbloſe Flüſſigkeit dar. Seine Dichtigkeit iſt 1,52. Er ſiedet bei 59°. An der Luft verbreitet er ſaure weiße Dämpfe.

In Berührung mit Waſſer zerſetzt ſich der Chlorkieſel in Chlorwaſſerſtoffſäure und Kieſelſäure; alſo entſpricht dieſe Chlorverbindung der Kieſelſäure, wenn darin aller Sauerſtoff durch eine äquivalente Menge von Chlor erſetzt wird. Wir haben dieſe Zerſetzung bereits benutzt, um aus der Analyſe des Chlorkieſels die Zuſammenſetzung der Kieſelſäure abzuleiten, weil die direkte Analyſe der Kieſelſäure bedeutende Schwierigkeiten darbietet. Die Zuſammenſetzung des Chlorkieſels ergiebt ſich danach folgender Maßen:

Kieſel	16,71
Chlor	83,29
	100,00.

Die Formel des Chlorkieſels iſt alſo:

$SiCl^3$ wenn man SiO^3 für die Kieſelſäure annimmt.
$SiCl^2$ „ „ SiO^2 „ „ „ „
$SiCl$ „ „ SiO „ „ „ „

Die Dampfdichte des Chlorkieſels iſt zu 5,9 gefunden.

1 Vol. Chlorkieſel enthält 2 Vol Chloer: denn, wenn man zur doppelten Dichtigkeit des Chlors = 2 × 2,44 = 4,88, die dazu gehörige Menge Kieſel berechnet nach der Proportion:

$$83{,}29 : 16{,}71 = 4{,}88 : x$$

$$\text{wonach } x = 0{,}98,$$

ſo findet man:

2 Vol. Chlor	4,88
Kieſel	0,98
	5,86,

was von der durch den Verſuch für die Dichtigkeit des Chlorkieſelgaſes gefundenen Zahl 5,9 nicht weſentlich verſchieden iſt.

Verbindung des Kieſels mit Fluor.

Fluorkieſel. SiF^3

(Siliciumfluorür.)

§ 246. Dieſe Verbindung wird erhalten, wenn man in einem Glaskolben gleiche Theile Flußſpath und Glaspulver mit 6—8 Th. höchſt concentrirter Schwefelſäure erhitzt (ſ. Fig. 189. S. 225). Die Kieſelſäure des Glaſes verliert dabei ihren Sauerſtoff, der an das Calcium des Flußſpathes tritt; der ſo entſtandene Kalk verbindet ſich mit der Schwefelſäure, und das frei gewordene Fluor bildet mit dem reducirten Kieſel Fluorkieſelgas. Wenn wir von dem hiebei angewandten Glaſe, unter Vernachläſſigung der übrigen Beſtandtheile deſſelben, nur die Kieſelſäure

deſſelben in Betracht ziehen, ſo wird der ſtatt findende Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3\ CaF + SiO^3 + 3\ SO^3 = 3\ (CaO + SO^3) + SiF^3.$$

Der hiezu angewandte Apparat muß vorher mit größter Sorgfalt getrocknet werden, weil ſich der Fluorkieſel in Berührung mit Waſſer äußerſt leicht zerſetzt.

Der Fluorkieſel bildet ein farbloſes Gas; es muß über Queckſilber aufgefangen werden. Seine Dichtigkeit iſt 3,57. An feuchter Luft bildet es ſehr dicke, weiße, ſaure Dämpfe. Seine Zuſammenſetzung iſt analog der Kieſelſäure SiF^3.

§ 247. Wenn ſich Fluorkieſel in Berührung mit Waſſer zerſetzt, ſo ſcheidet ſich gelatinöſe Kieſelſäure aus; in der Flüſſigkeit iſt dann eine eigenthümliche Verbindung gelöſt, die wir Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure nennen. Die Zerſetzung findet zwiſchen 3 Aequivalenten Fluorkieſel und 3 Aeq. Waſſer ſtatt. Dabei zerſetzt ſich aber von den 3 Aeq. Fluorkieſel nur eins; wobei ſich 3 Aeq. Fluorwaſſerſtoffſäure bilden, die ſich nun mit 2 Aeq. des nicht zerſetzten Fluorkieſels zu Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure verbinden. Folgende Gleichung drückt die dabei ſtatt findende Umſetzung aus:

$$3\ SiF^3 + 3\ HO = (3\ HF + 2\ SiF^3) + SiO^3.$$

Die Formel der Kieſelfluorſtoffſäure iſt demnach:

$$(3\ HF + 2\ SiF^3).$$

Wenn man dieſe Säure mit einer Baſis ſättigt, ſo wird der Waſſerſtoff der Säure durch eine äquivalente Menge des Metalls der Baſis erſetzt: ſo iſt der Vorgang, wenn man die Säure mit Kali zuſammen bringt folgender:

$$(3\ HF + 2\ SiF^3) + 3\ KO = (3\ KF + 2\ SiF^3) + 3HO.$$

Das Kieſelfluorkalium iſt alſo aus zwei Fluorverbindungen, Fluorkalium und Fluorkieſel, zuſammengeſetzt, nach der Formel:

$$(3KF + 2SiF^3)$$

Die gelatinöſe Kieſelſäure, welche ſich bei der Zerſetzung des Fluorkieſels mit Waſſer abſcheidet, würde die Mündung des Gasleitungsrohrs raſch verſtopfen, wenn man das Rohr in Waſſer tauchen ließe; eine Exploſion könnte davon die Folge ſein. Man läßt deshalb das Ende des Rohrs mehrere Centimeter tief in eine Schicht Queckſilber münden (Fig. 254), welches man zuerſt in das zum Auffangen des entwickelten Gaſes beſtimmte Gefäß gießt; wenn das Rohr dann in das Queckſilber eingeſenkt iſt, ſchüttet man vorſichtig das Waſſer auf das Queckſilber; ſo wird das Gas unzerſetzt aus dem Leitungsrohr durch das Queckſilber aufſteigen, bis es in das Waſſer gelangt.

Fig. 254.

Man kann den Fluorkieſel auch aus einer gläſernen Retorte deſtilliren (Fig. 255), deren Hals man in den Hals eines Kolbens münden läßt, in dem ſich Waſſer befindet. Man befeſtigt den Retortenhals in dem Kolben aber nicht durch einen Kork, damit man den Kolben oft leicht umdrehen und ſo ſeine Wände ſtets benetzt halten kann. Das Fluorkieſelgas iſt ſehr ſchwer und ſinkt deshalb auf die Flüſſigkeit im Kolben nieder; die Haut von gelatinöſer Kieſelſäure; die ſich bildet, würde bald alle Wir-

Fig. 255.

kung des Waſſers auf das Fluorkieſelgas hindern, wenn man nicht den Kolben öfters drehte.

Wenn dann eine gehörige Menge von Fluorkieſel zerſetzt iſt, ſo filtrirt man die Flüſſigkeit durch Leinen, und preßt den Rückſtand ſtark aus; um die Säure klar zu erhalten, filtrirt man ſie nochmals durch Fließpapier; dennoch bleibt darin meiſtens etwas Kieſelſäure ſuspendirt.

Die aufgelöſte Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure bildet eine ſehr ſaure Flüſſigkeit, die mit Baſen Fluor-Doppelverbindungen, von der oben angezeigten Zuſammenſetzung bildet. Einige dieſer Verbindungen ſind unlöslich, wie z. B. das Kieſelfluorkalium. Wir haben uns ſchon früher (§ 170) dieſes Verhaltens bedient, um das Kali aus ſeinen Auflöſungen zu fällen.

Wenn man die Auflöſung der Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure mit der gelatinöſen Kieſelſäure, wie ſich beide beim Einleiten von Fluorkieſelgas in Waſſer gebildet haben, vollſtändig zur Trockne verdampft, ſo verſchwindet alles, indem Waſſer und Fluorkieſel entweicht. Alſo findet in der Wärme das Umgekehrte von dem ſtatt, was in der Kälte vor ſich geht, wenn Fluorkieſel mit Waſſer in Berührung iſt; wir haben jetzt:

$$(3HF + 2SiF^3) + SiO^3 = 3SiF^3 + 3HO.$$

Wenn die Verdunſtung in einem Glasgefäße vorgenommen wird, ſo zeigt ſich, daß dies durchaus nicht angegriffen wird, denn es behält ganz ſeine frühere Durchſichtigkeit.

Verdampft man aber reine Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure in einem Glasgefäße, nachdem die ausgeſchiedene Kieſelſäure bereits durch Filtration entfernt iſt, ſo ſieht man ebenfalls keinen Rückſtand bleiben; jedoch zeigen ſich die Glaswände ſtark angegriffen, indem letztere zur vollſtändigen Umwandlung der Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure in Fluorkieſel Kieſelſäure liefern müſſen.

Kohlenſtoff.

Carbonicum.

Aequivalent: $C = 75{,}00$.

§ 248. Der Kohlenſtoff kann ein höchſt verſchiedenartiges äußeres Anſehn darbieten. Vollkommen rein und kryſtalliſirt findet er ſich in der Natur als Diamant. Dieſer kommt in den Alluvions- oder Schuttmaſſen vor, die von der Zerſtörung alter Gebirgsmaſſen herrühren, deren Schutt durch das Waſſer fortgeſchwemmt iſt und ſich dann entweder in Thälern angehäuft oder Ebenen in weiter Erſtreckung überdeckt hat. Die bedeutendſten Diamantgebiete liegen in Oſtindien, Braſilien und auf Borneo. Große Maſſen von Sand müſſen indeſſen gewaſchen und ſehr ſorgfältig durchſucht werden, um in dieſem Schutt die ſehr ſeltenen Diamanten aufzufinden. Der rohe Diamant iſt meiſtens an der Oberfläche rauh und ſchwach durchſichtig. Bisweilen zeigt ſich die Kryſtallform ſehr deutlich; ſeine Kryſtalle gehören dem regulären Syſtem an; ihre Grundform iſt ein reguläres Oktäeder (Fig. 20); meiſtens findet ſich aber das Oktaëder durch ſekundäre Flächen modificirt, und der Kryſtall zeigt dann das Anſehn von Fig. 27. Die Kryſtallflächen des Diamants erſcheinen ſelten eben, ſondern meiſtens mehr oder weniger conver; in Folge deſſen ſind die Kanten ſelbſt gekrümmt. Dieſe Krümmung der Flächen zeigt ſich beſonders ſtark an Kryſtallen, die im Ganzen das Anſehn eines regulären Oktaëders darbieten; ſolche Kryſtalle waren aber urſprünglich eigentlich Triakisoktaëder oder Pyramidenoktaëder, d. h. Oktaëder, deren Flächen durch ſehr flache dreiſeitige Pyramiden erſetzt ſind. Die Kanten dieſer Pyramiden ſind oft vollſtändig verſchwunden durch die Reibung, die der Kryſtall während ſeines Transportes mit dem Alluvionsſande erlitt, ſo daß er im

Allgemeinen nur noch das Anſehn eines Oktaëders mit convexen Flächen darbietet.

Der Diamant iſt meiſt farblos, jedoch findet er ſich auch verſchieden gefärbt. Die gewöhnlichen Farben ſind gelb, braun bis ins Schwarze; er kommt indeſſen auch blau, roſenroth und grün vor. Die Dichtigkeit des Diamants ſchwankt von 3,50—3,55.

Der Diamant iſt der härteſte von allen bekannten Körpern; er ritzt alle ohne Ausnahme. Die natürlichen Flächen des Diamants zeigen ſich härter als die geſchliffenen Flächen, eine im Mineralreiche ſehr häufige Erſcheinung. Die Glaſer bedienen ſich des Diamants, um das Glas nach beſtimmten Richtungen zu ſpalten; ſie wenden dazu Diamantſplittern an, welche die natürlichen krummen Oberflächen darbieten; ſolche Splitter werden auf einen Stiel in geeignetſter Stellung befeſtigt. Will man aus einem Quadrate einen Glasſtreifen von beſtimmter Länge abtrennen, ſo legt man ein Lineal an die Linie, nach der die Abtrennung geſchehen ſoll und zieht dann mit dem Diament dem Lineal nach eine ſehr feine Linie auf das Glas; die Glastafel zerſpringt jetzt nach dieſer Linie, wenn man es in dieſer Richtung durchzubrechen ſucht.

Der Diamant läßt ſich nur mit ſeinem eigenen Pulver ſchleifen. Um ihn aus dem Rohen zu arbeiten, werden zwei rohe Diamanten gegen einander gerieben, dabei fällt ein ſehr feines Pulver ab, welches mit größter Sorgfalt aufgeſammelt wird. So giebt man dem Diamant den äußeren Umriß der Form, die er haben ſoll. Um ihm ganz die gewünſchte Form zu geben und um ihn zu poliren, wird er in Zinn gefaßt in ein kupfernes Gehäuſe, was von einer Stahlzwinge gehalten wird. Man ſchleift ihn auf einer Stahlſcheibe mit etwas Diamantſtaub und Olivenöl. Dieſe Scheibe läßt man raſch um ihre Achſe rotiren; ſo werden nach einander die einzelnen Flächen geſchliffen. Der Ausſchuß der rohen Diamanten wird in einem Stahlmörſer gepulvert, und deren Staub zum Schleifen der ausgewählten Diamanten benutzt.

Da der Diamant nichts anderes iſt, als reiner kryſtalliſirter Kohlenſtoff, ſo hat man viele Verſuche angeſtellt, um künſtlich

kryſtalliſirten Kohlenſtoff darzuſtellen, in der Hoffnung Diamanten zu erhalten; jedoch haben alle dieſe Verſuche bisher nicht zu dem gewünſchten Reſultate geführt. Da der Kohlenſtoff ſelbſt bei den höchſten Hitzgraden, die wir in unſeren Oefen hervorbringen können, vollkommen unſchmelzbar iſt, ſo kann man nicht hoffen, daß es gelingen wird auf dem Wege der Schmelzung kryſtalliſirten Kohlenſtoff zu erhalten. Auf der andern Seite kennen wir auch kein Auflöſungsmittel für dieſen Körper, ſo daß wir ihn auch nicht aus Auflöſungen kryſtalliſiren können. Allerdings löſt ſchmelzendes Gußeiſen mehr Kohle auf, als es beim Erkalten gelöſt zu erhalten vermag; weshalb ſich aus dieſem mit Kohle bei ſehr hoher Temparatur geſättigten Roheiſen ein Theil des Kohlenſtoffs kryſtalliniſch ausſcheidet, in Form ſehr glänzender ſchwarzer Blätter, oft von bedeutender Breite, aber ohne alle Aehnlichkeit mit dem Diamante. Dieſen kryſtalliniſchen Kohlenſtoff nennt man Graphit.

Bringt man einen Diamant zwiſchen die Kohlenſpitzen einer kräftigen Säule, wobei er einer ſehr hohen Temperatur ausgeſetzt wird, ſo kommt er in ſo heftiges Glühen, daß das Auge den dabei entwickelten Lichtglanz nicht zu ertragen vermag; beobachtet man den Diamanten während dieſes Glühens durch ein an einer Kerzenflamme geſchwärztes Glas, ſo bemerkt man, daß er ſich dabei bedeutend aufbläht, und in mehrere Bruchſtücke zertheilt. Nach dem Erkalten zeigt die Subſtanz ein ganz verändertes Anſehn; ſie ſieht grau metalliſch aus, iſt zerreiblich und gleicht in allen Stücken den aus fetten Steinkohlen erhaltenen Coaks. Dieſer Verſuch ſcheint zu beweiſen, daß eine hohe Temperatur der Exiſtenz des Kohlenſtoffs im Zuſtande des Diamants nicht günſtig iſt; und es wird dadurch wahrſcheinlich, daß die Bildung des Diamants nicht bei ſehr hoher Temperatur ſtattgefunden hat.

§ 249. Der Kohlenſtoff findet ſich in der Natur auch in einem kryſtalliniſchen Zuſtande, der von dem des Diamants ganz verſchieden iſt, nämlich in kleinen ſehr dünnen Blättchen von grauem, metalliſchem Anſehn. Dieſe oft äußerſt kleinen Blättchen gruppiren ſich oft zu glänzenden Maſſen, die man mit dem Meſſer

leicht durchſchneiden kann; auf Papier geben ſie einen bleigrauen Strich. Dies iſt der Graphit der Mineralogen, auch Waſſerblei genannt, der techniſch zu Bleiſtiften und anderen Zwecken verwandt wird.

Die organiſchen Subſtanzen ſind, wie ſchon mehrfach erwähnt wurde, meiſtens Verbindungen von Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff. Setzt man ſie einer hohen Temperatur aus, ſo bilden ſich aus dem Waſſerſtoff, Sauerſtoff, Stickſtoff und einem Theile des Kohlenſtoffs flüchtige Verbindungen und nur ein Theil des Kohlenſtoffs bleibt dabei im Rückſtand als Kohle zurück.

Dieſe Kohle bietet ein höchſt verſchiedenes Anſehn dar, je nach der Natur der organiſchen Subſtanz, aus der ſie entſtanden iſt. Glüht man z. B. ein Stück Holz, ſo erhält man eine ſchwarze Kohle, die auf dem Bruche ſehr gut die Struktur des Holzes zeigt, aus dem ſie entſtanden iſt. Glüht man Zucker oder eine animaliſche Subſtanz, ſo bleibt eine äußerſt leichte, ſchwarze, glänzende, aufgeblähte Kohle, vom Anſehn einer geſchmolzenen Subſtanz. Jedoch war es nicht die Kohle, die hier zum Schmelzen kam, ſondern die organiſche Subſtanz wurde in der Hitze zuerſt geſchmolzen; um ſo weiter dann die Zerſetzung fortſchritt, deſto mehr ging die Maſſe durch eine teigartige Beſchaffenheit vom geſchmolzenen zum ſtarren Zuſtande über; das ſtarke Aufblähen der Maſſe rührt von den bei der Zerſetzung entwickelten Gaſen her.

Die Steinkohlen liefern, wenn man ſie bei Abſchluß der Luft glüht, eine Kohle, die man Coaks oder Cokes nennt, die nach der Beſchaffenheit der Steinkohle ein höchſt verſchiedenartiges Anſehn darbietet. Die fetten Steinkohlen fangen ſchon vor der Zerſetzung an zu ſchmelzen und geben dann eine aufgeblähte Kohle von grauem metalliſch glänzendem Anſehn. Die Anthracite, welche durch das Glühen bei abgehaltener Luft nur einen kleinen Gewichtsverluſt erleiden, geben eine Kohle, die oft noch ganz und gar das Anſehn des verkohlten Anthracits behalten hat.

Gewiſſe organiſche Subſtanzen erleiden, wenn ſie an der

Luft brennen, nur eine unvollſtändige Verbrennung. Sie brennen nämlich mit einer *rußenden* Flamme, aus der ſich Kohle in Form eines ſchwarzen feinen Staubes abſetzt. Man bekommt einen derartigen Abſatz, wenn man eine Glasplatte in den oberen Theil einer Lichtflamme hält. Dieſe fein zertheilte Kohle findet unter dem Namen *Kienruß* techniſche Anwendung. Man bereitet ihn meiſtens durch Verbrennung von Harz oder Theer. Der Apparat dazu beſteht aus einer cylindriſchen gemauerten Kammer, in der ſich ein Kegel aus Eiſenblech, der oben ein Loch hat und während der Verbrennung als Schornſtein dient, nur eben auf und ab bewegen kann. Die Wände der Kammer ſind mit grober Leinewand überzogen, um den Abſatz des Kienruß zu erleichtern. Ein gußeiſerner Keſſel mit Harz wird in einem äußeren Ofen erhitzt; man zündet dann die aus dem Keſſel ſich entwickelnden Dämpfe an und regelt den Luftzutritt gehörig durch Schieber. Bei der unvollkommenen Verbrennung der brennbaren Dämpfe wird eine beträchliche Menge von Kienruß gebildet, der ſich nun im Innern des eiſernen Kegels und vorzüglich an den Wänden der Kammer abſetzt. Wenn die Verbrennung beendigt iſt, ſo läßt man den Kegel herab, da dieſer einen ſolchen Durchmeſſer hat, daß er ſich mit einiger Reibung an den Wänden herab bewegt, ſo ſchabt er hiebei von dieſen den Kienruß ab.

Der ſo erhaltene Kienruß iſt noch ſtets mit öligen Subſtanzen gemengt und muß, wenn man ihn in Laboratorien als Kohle anwenden will, vorher in einem Tiegel bei Abſchluß der Luft geglüht werden.

Die Kohle zeigt in dieſen verſchiedenen Zuſtänden ſehr verſchiedene phyſikaliſche Eigenſchaften. So ſchwankt die Dichtigkeit, je nach dieſen Zuſtänden, bedeutend; denn es iſt:

die Dichtigkeit	des Diamants	3,50
„ „	des natürlichen Graphits	2,20
„ „	des Pulvers der Cokes	1,60—2,00.

Die Holzkohle zeigt in Folge ihrer Poroſität ſehr verſchiedene

Dichtigkeiten. Wirft man ein Stück derſelben auf Waſſer, ſo ſchwimmt es zuerſt auf demſelben; nicht weil wirklich die Kohle ſpecifiſch leichter als Waſſer iſt, ſondern weil das Waſſer nicht in die zahlloſen mit Luft erfüllten Poren der Kohle eindringen kann; denn bringt man ſie gepulvert in das Waſſer, ſo ſinkt ſie darin zu Boden.

Die gewöhnliche Kohle iſt ein ſchlechter Wärmeleiter; ſo daß man ein Stück Kohle, welches an einem Ende in vollem Glühen iſt, dicht bei der glühenden Stelle mit den Fingern halten kann, ohne merkliche Empfindung von Wärme. Die gewöhnliche Kohle iſt auch ein ſehr ſchlechter Leiter der Elektricität; aber ſie wird durch heftiges Glühen zu einem guten Leiter; ſo ſind die auf unſeren Heerden unvollſtändig verbrannten Kohlen ſchon ſo gute Leiter der Elektricität, daß man die unteren Enden der Blitzableiter mit ihnen umgiebt, um dadurch das Ausſtrömen der Elektricität in den Boden zu befördern.

§ 250. Die ſehr poröſen Varietäten der Kohle zeigen ſehr merkwürdige Abſorptions-Erſcheinungen, was man bereits zu techniſchen Zwecken benutzt hat. Nimmt man mit einer Zange eine glühende Kohle aus einem Ofen, taucht dieſelbe in Queckſilber, um ſie, geſchützt vor Luftzutritt auszulöſchen, und bringt ſie nun, ohne ſie aus dem Queckſilber herauszunehmen, in eine Glocke, die mit einem Gaſe gefüllt iſt, ſo wird die Kohle eine beträchtliche Menge von dieſem Gaſe abſorbiren, die nach der Natur des Gaſes und der Kohle ſehr verſchieden iſt. Ein Maaß Buchsbaumkohle abſorbirt auf dieſe Weiſe 35 Maaß Kohlenſäure-Gas und 90 Maaß Ammoniakgas.

Die Kohle abſorbirt ebenfalls Farbſtoffe aus ihrer wäſſrigen Löſung. Wenn man Rothwein einige Minuten mit gewiſſen poröſen und gepulverten Kohlen ſchüttelt, ſo verliert er ſeine Farbe vollſtändig und geht farblos durch das Filter. Ebenſo abſorbirt die Kohle viele Riechſtoffe; ſo verliert Waſſer, wenn es durch langes Stehen einen fauligen Geruch angenommen hat, letzteren, wenn es mit Kohle in Berührung kommt. Man pflegt deshalb die Tonnen, worin man für Seefahrten das Trinkwaſſer aufbewahrt, auf ihrer Innenwand ſchwach zu verkohlen.

Die verſchiedenen Arten von Kohle beſitzen ein ſehr verſchiedenes Abſorptions-Vermögen; es fehlt ganz beim Graphit und bei der Steinkohle; ſehr ausgezeichnet iſt es bei den Holzkohlen, und zwar um ſo kräftiger, je zahlreicher die Poren der Kohle ſind. Im höchſten Grade zeigt es ſich indeſſen bei der Kohle, die man durch Glühen der Knochen bei abgehaltener Luft erhält; ſie iſt äußerſt porös und innig gemengt mit der erdigen Subſtanz der Knochen. Dieſe Kohle iſt bekannt unter dem Namen Thierkohle, Beinſchwarz oder Knochenkohle. Man glüht die Knochen in großen gußeiſernen Cylindern, welche horizontal in einem Ofen liegen; am einen Ende des Cylinders befindet ſich ein Rohr, das mit einem Kühlapparate in Verbindung ſteht, wo ſich dann die gebildeten ammoniakaliſchen Produkte verdichten, die man benutzt. Iſt das Glühen beendigt, ſo zieht man die Kohle heraus, läßt ſie in einem Kohlenlöſcher erkalten, worauf ſie in Mühlen mehr oder weniger fein gemahlen wird.

§ 251. Die Kohle verbrennt an der Luft und verwandelt ſich dabei in ein Gas, die Kohlenſäure. In Sauerſtoffgas iſt die Verbrennung viel lebhafter, wie ſich dies zeigt, wenn man ein Stück Kohle an einem Eiſendraht befeſtigt, es dann vor dem Löthrohre entzündet und darauf raſch in eine mit Sauerſtoffgas gefüllte Flaſche taucht; es brennt dann darin mit großem Glanze fort. Gießt man nun nach beendigter Verbrennung etwas Lakmustinktur in die Flaſche, ſo ſieht man ſie roth werden; woraus deutlich hervorgeht, daß ſich bei der Verbrennung der Kohle ein ſaures Gas gebildet haben muß. Gießt man aber nach der Verbrennung Kalkwaſſer in die Flaſche, ſo wird es ganz milchig und giebt einen Niederſchlag von kohlenſaurem Kalk. Die verſchiedenen Arten der Kohle ſind ſehr verſchieden in Betreff ihrer Verbrennlichkeit; dieſe iſt um ſo geringer, je größer die Dichtigkeit der Kohle iſt. So verbrennt die Holzkohle ſchon bei Luftzutritt; die dichten Cokes, und vorzüglich der Anthracit, brennen nur in einem raſchen Luftſtrome, wie er durch ein Gebläſe erlangt wird. Graphit und Diamant brennen, wenn ſie zum Glühen erhitzt werden, in der Luft nicht fort, aber wohl im Sauerſtoffgaſe. Man befeſtigt einen kleinen Ausſchußdiamanten auf das Ende eines

thönernen Pfeifenſtiels, der an einen gebogenen Eiſendraht befeſtigt iſt, erhitzt den Diamanten vor dem Löthrohr, (wozu man ſich am beſten des Sauerſtoffgebläſes bedient,) und taucht ihn dann, ſo bald er in vollem Glühen iſt, raſch in eine Flaſche voll Sauerſtoffgas; er brennt hierin dann völlig weg. Mittelſt Kalkwaſſer kann man leicht erkennen, daß hier, wie bei der Verbrennung der gewöhnlichen Kohle, Kohlenſäure gebildet iſt.

Die Kohle hat eine große Verwandtſchaft zum Sauerſtoff, dabei iſt ſie durchaus nicht flüchtig; dieſe Eigenſchaften machen die Kohle zu einem höchſt werthvollen Reductionsmittel, welches faſt allen anderen Körpern den Sauerſtoff entzieht. Man wendet deshalb in den Hüttenproceſſen zum Reduciren der Metalloxyde faſt nur Kohle an.

Der Kohlenſtoff bildet mit Sauerſtoff mehrere Verbindungen, von denen wir nur die drei wichtigſten hier betrachten wollen:

1. Kohlenſäure ...... CO^2
2. Kohlenoxyd ...... CO
3. Oxalſäure .... C^2O^3.

Die beiden erſten ſind bei gewöhnlicher Temperatur Gaſe, die dritte iſt im iſolirten Zuſtande unbekannt, man kennt ſie nur in Verbindung mit Baſen oder mit Waſſer.

Kohlenſäure. CO^2.

§ 252. Wenn Kohle bei freiem Zutritt der Luft oder in Sauerſtoffgas verbrennt, ſo verwandelt ſie ſich in Kohlenſäure. Um aber Kohlenſäure in beliebig großer Menge zu erhalten, zerſetzt man am einfachſten den in der Natur höchſt verbreiteten kohlenſauren Kalk durch eine ſtarke Säure. Die gewöhnlichen Kalkſteine, die Kreide, der Marmor, die Muſchelſchaalen beſtehen

zum größten Theile aus kohlenſaurem Kalk. Der Marmor der Bildhauer iſt ein ſehr reiner kohlenſaurer Kalk.

Zur Darſtellung der Kohlenſäure bringt man Marmorſtücke in eine zweihalſige Flaſche (Fig. 256), gießt etwas Waſſer darüber und ſchüttelt das Ganze dann einige Augenblicke um, zur

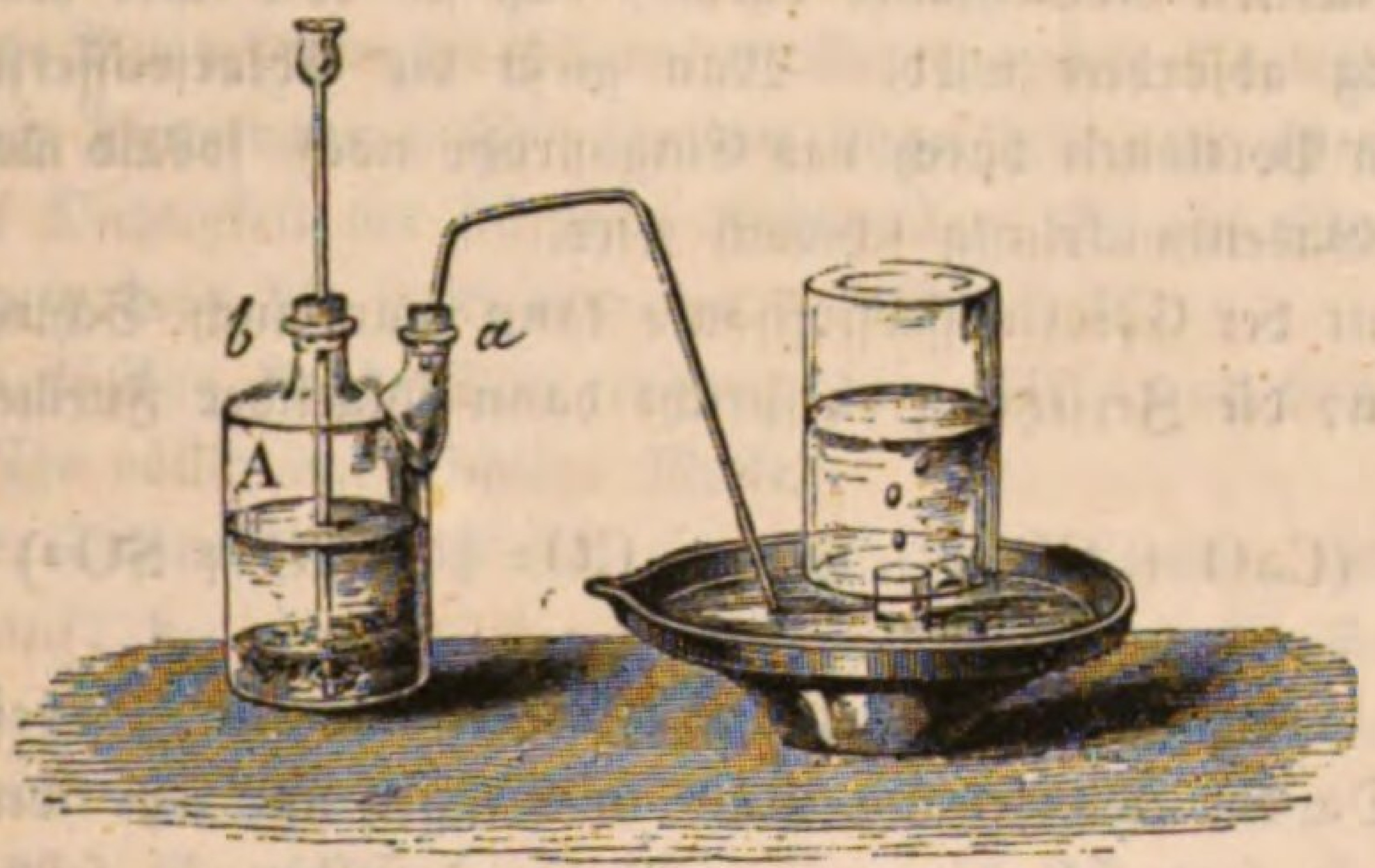


Fig. 256.

Austreibung der den Marmorſtücken anhängenden Luftblaſen. In die centrale Oeffnung der Flaſche befeſtigt man ein Eingußrohr, welches bis faſt auf den Boden der Flaſche reicht; die andere Oeffnung verſieht man mit einem paſſend gebogenen Gasleitungsrohr. Man gießt dann durch das Eingußrohr Chlorwaſſerſtoffſäure in die Flaſche, worauf man ſogleich an dem heftigen Aufbrauſen die gleich erfolgende Entwickelung des Kohlenſäuregaſes erkennt.

Die Zerſetzung wird durch folgende Gleichung dargeſtellt:

$$(CaO + CO^2) + HCl = CaCl + HO + CO^2.$$

Die dabei gebildeten Produkte ſind alſo: Kohlenſäure, die ſich gasförmig entwickelt und über Waſſer oder Queckſilber aufgefangen werden kann; Chlorcalcium, das im Waſſer der Flaſche gelöſt bleibt, und Waſſer, welches ſich mit dem in der Flaſche bereits vorhandenen miſcht. Bevor man das Gas anffängt, läßt

man eine ziemlich beträchtliche Menge deſſelben entweichen, falls man reine Kohlenſäure haben will; denn das fortwährend entwickelte Kohlenſäuregas muß zuerſt alle Luft, welche ſowohl den oberen Theil des Apparats, als auch die inneren Räume des Marmors erfüllt, vollſtändig verdrängen. Man erkennt die Reinheit der entwickelten Kohlenſäure daran, daß ſie von einer Kalilöſung vollſtändig abſorbirt wird. Man gießt die Chlorwaſſerſtoffſäure in kleinen Portionen durch das Eingußrohr nach, ſobald man ſieht, daß die Gasentwickelung ſchwach wird.

Statt der Chlorwaſſerſtoffſäure kann man auch Schwefelſäure anwenden; die Zerſetzung entſpricht dann folgender Formel:

$$(CaO + CO^2) + SO^3 = CO^2 + (CaO + SO^3)$$

In dieſem Falle bildet ſich alſo Kohlenſäure und ſchwefelſaurer Kalk. Da der ſchwefelſaure Kalk in Waſſer nur ſehr wenig löslich iſt, ſo ſetzt ſich die größte Menge deſſelben in ſehr kleinen Kryſtallblättchen ab, die bald die Berührung zwiſchen der Schwefelſäure und dem Marmor verhindern, wodurch dann die Zerſetzung ſehr erſchwert wird. Dieſe Unannehmlichkeit wird bei Anwendung von Chlorwaſſerſtoffſäure vermieden, weil das Chlorcalcium in Waſſer äußerſt leicht löslich iſt und folglich die Säure frei auf den Marmor wirken läßt.

§ 253. Die Kohlenſäure iſt ein farbloſes Gas und faſt geruchlos, ſie ſchmeckt ſchwach ſäuerlich. Sie hat eine größere Dichtigkeit als die atmoſphäriſche Luft; bei 0° und einem Druck von 760 Millim. iſt ſie 1,529. Ein Liter des Gaſes wiegt unter jenen Verhältniſſen, 1,977 Gr.

Unter einem Drucke von 36 Atmosphären bei einer Temperatur von 0° wird das Kohlenſäuregas tropfbarflüſſig verdichtet. Hiezu genügt ein Druck von 27 Atmoſphären bei —10°; bei einer Kälte von —30°, die man leicht erhält in einem Gemiſch aus kryſtalliſirtem Chlorcalcium und Eis, bewirkt ſchon ein Druck von 18 Atmoſphären die Verdichtung zu einer Flüſſigkeit. Iſt die Temperatur höher als 0°, ſo wird ein viel bedeutenderer Druck erfordert, um den Uebergang des Gaſes in den liquiden Zuſtand

zu bewirken; ſo iſt bei + 30° ein Druck von 73 Atmoſphären hiezu erforderlich.

Die liquide Kohlenſäure iſt eine farbloſe ſehr bewegliche Flüſſigkeit, die ſich durch ihre große Ausdehnbarkeit auszeichnet; ihr Ausdehnungscoëfficient, der ſich mit der Temperatur bedeutend ändert, iſt nämlich noch größer als der der atmoſphäriſchen Luft, welcher letztere die Ausdehnungscoëfficienten aller Liquida, die wir bei gewöhnlicher Temperatur prüfen können, ſchon bedeutend überſchreitet.

Die Dichtigkeit der flüſſigen Kohlenſäure iſt, auf Waſſer von 0° bezogen, bei − 8°: 0,98 und bei + 27°: 0,72.

Die flüſſige Kohlenſäure erſtarrt bei − 70°, und bildet dann eine glaſige völlig durchſichtige Maſſe.

Die Kohlenſäure löſt ſich in nicht unbedeutender Menge in Waſſer auf; bei gewöhnlicher Temperatur löſt das Waſſer ungefähr ſein gleiches Volum an Kohlenſäure auf. Bei genauen Verſuchen muß man deshalb die Kohlenſäure nicht über Waſſer, ſondern über Queckſilber auffangen.

Die Auflöslichkeit der Kohlenſäure in Waſſer bei einer beſtimmten Temperatur wächſt mit zunehmendem Drucke. Man hat gefunden, daß ein beſtimmtes Volum Waſſer ein eben ſo großes Volumen Kohlenſäuregas auflöſt, was auch die Dichtigkeit des Gaſes ſein möge, oder mit andern Worten: unter welchem Drucke auch das Gas ſtehen mag. Alſo löſ't ein Liter Waſſer ſtets nahe zu ein Liter Kohlenſäuregas unter dem verſchiedenen Druck von 1, 2. 3, ... 10 Atmoſphären; da nun die Dichtigkeit des Gaſes in dieſem Falle ſich nahe wie 1 : 2 : 3 : . . . . . . 10 verhalten, ſo werden ſich auch die Gewichte der aufgelöſten Kohlenſäure verhalten, nahezu wie die Zahlen 1 : 2 : 3 : . . . . . . : 10.

Die Auflöſung der Kohlenſäure röthet die blaue Lakmustinktur, doch nur nach Art der ſchwachen Säuren weinroth.

Brennende Körper verlöſchen, wenn ſie in Kohlenſäuregas eingetaucht werden. Die Kohlenſäure kann auch die Reſpiration nicht unterhalten, weshalb Thiere darin raſch erſticken. Die Kohlenſäure übt dabei poſitiv ſchädliche Wirkung auf die Organe aus; denn die Luft kann einen ſtarken Gehalt an Kohlenſäure haben, ohne daß es für die Thiere weſentlichen Nachtheil zu haben ſcheint,

falls nur ſoviel Sauerſtoff zugegen iſt, daß die Reſpiration noch unterhalten werden kann.

Da das Kohlenſäuregas eine bedeutend größere Dichtigkeit beſitzt, als die Luft, ſo kann man Kohlenſäuregas an freier Luft aus einem Cylinder in einen anderen gießen, gleich einer Flüſſigkeit; die Luft muß jedoch dabei ruhig ſein. Hiezu nimmt man zwei Cylinder A und B (Fig. 257), die ſich möglichſt gleich ſind. Man füllt den Cylinder A über der Waſſerwanne mit Kohlenſäuregas, ſchließt deſſen Oeffnung unter Waſſer mit der Hand und nimmt ihn heraus. Man läßt dann in den vorgehaltenen Cylinder B, der noch mit Luft erfüllt iſt, die Kohlenſäure aus dem Cylinder A ſo ausfließen, wie es die Fig. zeigt. Sobald das Umgießen ſtatt gefunden hat, brennt ein Hölzchen im Cylinder A weiter fort, dagegen verlöſcht es gleich, wenn es jetzt in den Cylinder B getaucht wird.

Fig. 257.

Die Bildung der Kohlenſäure findet unter ſehr vielen Verhältniſſen ſtatt. Sie iſt das beſtändige Produkt der Verbrennung in unſeren Oefen; eine ſehr bedeutende Menge wird beim Athmen der Menſchen und der Thiere entwickelt; ferner entwickeln alle organiſche Subſtanzen, wenn ſie an feuchter Luft ſich ſelbſt überlaſſen werden, ſehr viel Kohlenſäure, indem ſie durch eine Art Gährung zerſtört werden. Endlich hauchen die noch thätigen Vulkane fortwährend Maſſen von Kohlenſäure in die Atmoſphäre aus; ebenſo ſtrömt es aus manchen Spalten und Löchern hervor, in Gegenden, wo die vulkaniſche Thätigkeit ſich ſchon längſt nicht mehr in feurigen Eruptionen äußert. Die Quellen, welche in ſolchen Gegenden zu Tage kommen, enthalten viel Kohlenſäure gelöſt, ſo daß ihr Waſſer, wenn es an die Oberfläche gelangt, aufſchäumt. Man nennt die Wäſſer: Säuerlinge, Sauerwaſſer.

Man ſtellt jetzt ſolches Sauerwaſſer künſtlich dar, indem man ein ſehr reines Waſſer mit Kohlenſäure unter ſtarkem Drucke

ſättigt, und dann durch beſondere Vorrichtungen dies ſo geſättigte Waſſer unmittelbar auf Flaſchen oder Krüge füllt, die feſt und luftdicht verkorkt werden.

Wenn das Waſſer unter einem Druck von 10 Atmoſphären geſättigt iſt, ſo enthält es zehnmal ſo viel Kohlenſäure, als das unter dem Drucke von 1 Atmoſphäre geſättigte Waſſer. Deshalb muß ſich eine bedeutende Menge von Gas aus dem Waſſer entwickeln, ſobald man dieſes in ein offenes Glas gießt. Läßt man es ſo an der Luft ſtehen, ſo verliert es bald alle Kohlenſäure und wird wieder zu gewöhnlichem Waſſer. Dies Verhalten iſt eine natürliche Folge des Geſetzes der Auflöſung von Gaſen in Waſſer, worüber wir ſchon früher (§ 81) geſprochen haben. Wir wiſſen, daß das Waſſer ſein gleiches Volum von Kohlenſäure auflöſt, wobei das aufgelöſte Gas dieſelbe Dichtigkeit hat, wie das Kohlenſäuregas der Atmoſphäre, welche auf dies Waſſer drückt. Wenn nun die Auflöſung der Kohlenſäure in Waſſer der freien Luft ausgeſetzt wird, ſo iſt die Dichtigkeit der Kohlenſäure in der auf der Flüſſigkeit laſtenden Atmoſphäre ſehr gering, ja faſt null. Es wird alſo ſo lange Kohlenſäure aus der Auflöſung entweichen, bis die zurückbleibende dieſelbe Dichtigkeit hat, wie die der Atmoſphäre, ſie wird alſo allmählig faſt ganz entweichen.

Gießt man Sauerwaſſer in ein Glas, ſo ſieht man, wie ſich die Gasblaſen von den Wänden und hauptſächlich vom Boden des Glaſes aus entwickeln, falls dieſer mehr Unebenheiten darbietet. Wirft man einen Körper von ſehr unebener Oberfläche z. B. ein Stück Brod, in dies Waſſer, ſo findet ein lebhaftes Aufbrauſen rings um dieſen Körper herum ſtatt. Dieſe Erſcheinung hat folgenden Grund: Jedes Molekül Kohlenſäure wird in Löſung gehalten durch die nächſtliegenden Waſſer-Moleküle, welche im Inneren der Flüſſigkeit und auch bis in die Nähe der Wände regelmäßig um ein Molekül Kohlenſäure gelagert ſind. An der Wand ſelbſt findet ſich nun aber das Kohlenſäure-Molekül nur auf einer Seite von Waſſer-Molekülen umgeben, während es auf der anderen Seite an die Fläche der Wand grenzt. Es iſt nun leicht einzuſehn, daß die Wand das Kohlenſäure-Molekül nur mit viel geringerer Kraft zurückhalten kann, als die Waſſer-

theilchen, deren Stelle ſie hiermit einnimmt. Die an der Wand gelagerten Kohlenſäure-Moleküle werden folglich zuerſt wieder Gasform annehmen. Sobald ſich eine gewiſſe Anzahl ſolcher Moleküle zu einer kleinen Gasblaſe vereinigt hat, ſo wird dieſe nun durch die Flüſſigkeit aufſteigen und dabei fortwährend größer werden, indem ſie alle Kohlenſäure-Moleküle, mit denen ſie in Berührung kommt, anzieht. Denken wir uns nämlich die Gasblaſe während ihres Aufſteigens in irgend einer Lage ſtillſtehend, ſo werden dann die aufgelöſten Kohlenſäure-Moleküle, welche die Wand der aufſteigenden Gasblaſen berühren, nur von der Hälfte derjenigen Waſſermoleküle zurückgehalten, durch welche die Kohlenſäure-Moleküle in den andern Theilen der Flüſſigkeit in Auflöſung gehalten werden; folglich werden jene erſteren leichter entweichen als dieſe letzteren.

In den Gegenden, wo ſich aus Spalten des Bodens reichlich Kohlenſäure entwickelt, häuft ſich dies Gas nicht ſelten an vertieften Stellen, in natürlichen Höhlen und Grotten, wo ein Luftwechſel nur ſchwierig und unvollkommen ſtatt findet, in ſolchen Mengen an, daß es dann auf dem Boden in einer mehr oder weniger dicken Schicht ſich ausbreitet, ſo daß Thiere, die mit ihrem Kopfe nicht über die am Boden ruhende Kohlenſäureſchicht emporragen, bei längerem Verweilen darin umkommen. Die berühmte Hundsgrotte, in der Nähe von Neapel, zeigt eine derartige Erſcheinung. Menſchen können darin ohne Gefahr umhergehen, während ein Hund darin ſehr ſchnell erſtickt.

§ 254. Man hat in den letzten Jahren die flüſſige Kohlenſäure zur Erzeugung ſehr niedriger Kältegrade angewandt, deren man ſich bedient hat, um manche Gaſe im flüſſigen, ja ſelbſt im feſten Zuſtande zu erhalten. Um die dazu nöthige flüſſige Kohlenſäure in großer Menge zu erhalten, bedient man ſich des folgenden Apparates; der aus zwei Theilen beſteht:

1. Der Generator, worin die flüſſige Kohlenſäure erzeugt wird;

2. Der Recipient, in den man mittelſt Deſtillation die Kohlenſäure übergehen läßt, um ſie von andern gleichzeitig ge-

bildeten Produkten zu trennen; auch ſammelt man in dieſem die Produkte mehrerer aufeinander folgender Operationen.

Die flüſſige Kohlenſäure wird erhalten durch Zerſetzung des doppeltkohlenſauren Natrons mit Schwefelſäure im Generator, welcher luftdicht verſchloſſen wird. Die erſten Portionen der entwickelten Kohlenſäure nehmen noch Gasform an, ſehr bald wird aber der Druck ſo beträchtlich, daß die Kohlenſäure zu einem Liquidum verdichtet wird.

Anfangs beſtand der Generator aus einem ſehr dicken gußeiſernen Cylinder. Aber der Gebrauch des Gußeiſens iſt da, wo große Feſtigkeit erfordert wird, höchſt gefährlich; ein ſchrecklicher Unglücksfall in Folge der Exploſion eines ſolchen Cylinders, hat ihre Anwendung ganz verbannt.

Der jetzt gebräuchliche Generator beſteht aus einem cylindriſchen bleiernen Keſſel (Fig. 258), der mit Kupfer umgeben und nun mit Reifen und Stäben aus Schmiedeeiſen umfaßt wird. Der Bleikeſſel faßt etwa 6—7 Liter. Der umgebende Kupfercy-

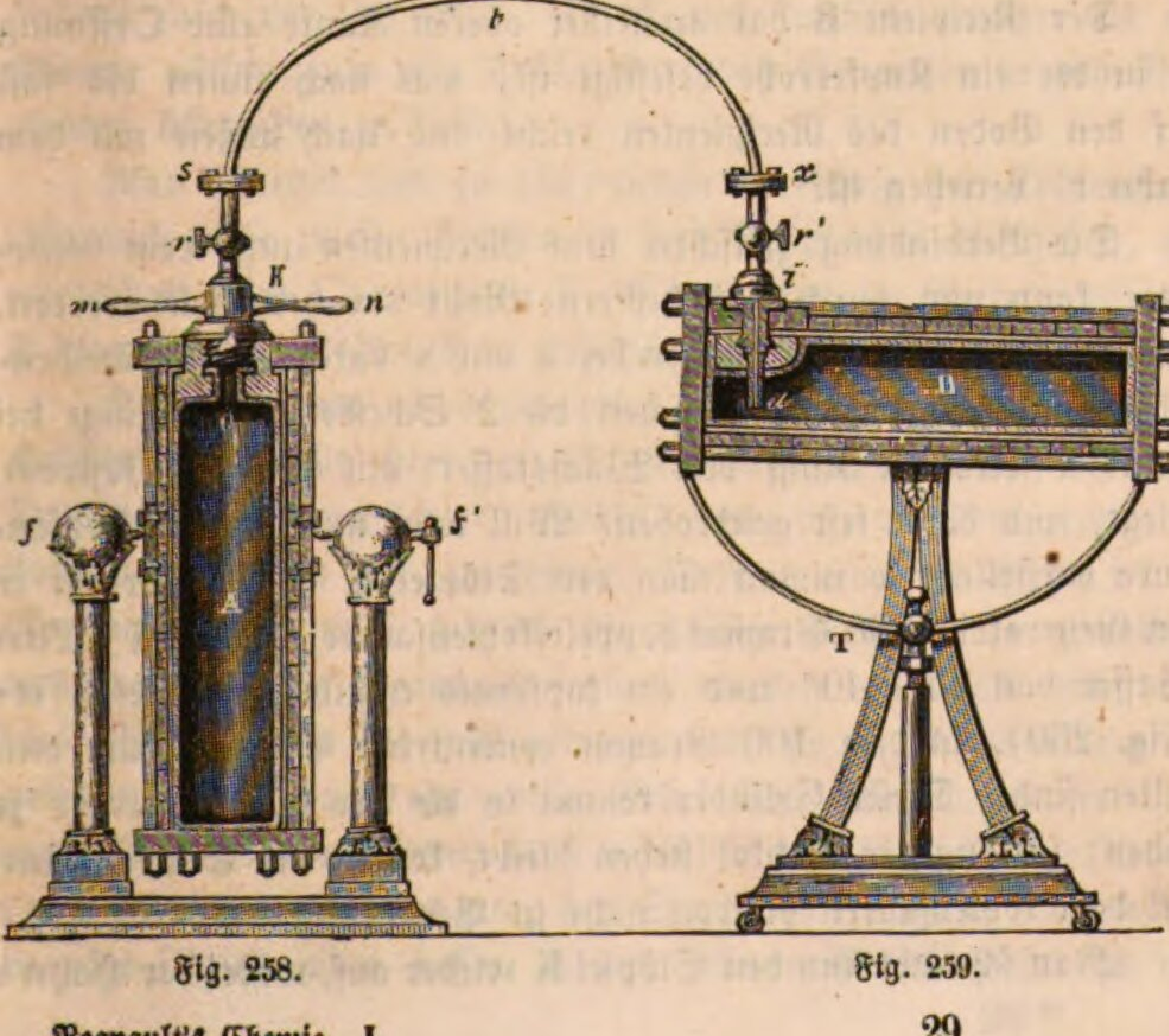


Fig. 258. Fig. 259.

linder muß ſich dem Bleikeſſel überall ganz genau anſchließen.

Die beiden Böden werden durch zwei Eiſenplatten verſtärkt, die durch Stäbe, ebenfalls aus Schmiedeeiſen, unter einander feſt verbunden ſind.

Der Generator wird dann zwiſchen den beiden Spitzen f, f′ eines gußeiſernen Trägers aufgehängt.

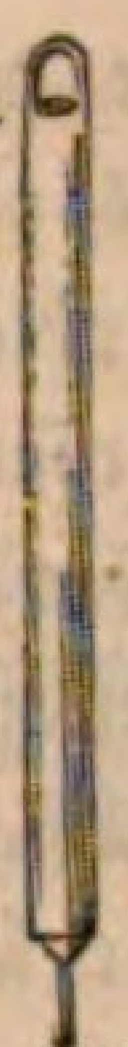
Die Einrichtung eines Recipienten (Fig. 259) iſt der des Generators ähnlich. Der Recipient beſteht aus einem Bleikeſſel, doch ohne Hals; er iſt von einem kupfernen Cylinder umſchloſſen, der mit eiſernen Reifen umgeben iſt. Die Böden werden auch hier durch Eiſenplatten verſtärkt, die durch Eiſenſtäbe zuſammengehalten werden.

Die Oeffnung O des Generators wird durch den Schraubenſtöpſel K geſchloſſen, der ſeiner Achſe nach durchbohrt und mit dem Hahne r verſehen iſt; zur Bewegung dieſes Schraubenſtöpſels dient der doppelte Griff mn. Ein Bleiring, der in eine doppelte Vertiefung, die ſich am Generator und am Stöpſel befindet, zuſammengedrückt wird, bewirkt hier einen luftdichten Verſchluß.

Der Recipient B hat an ſeiner oberen Kante eine Oeffnung i, in der ein Kupferrohr befeſtigt iſt, was nach innen bis faſt auf den Boden des Recipienten reicht und nach außen mit dem Hahn r′ verſehen iſt.

Die Verbindung zwiſchen dem Recipienten und dem Generator kann nun durch das kupferne Rohr stx hergeſtellt werden, was auf den beiden Oeffnungen bei s und x durch einen Scheibenverſchluß befeſtigt wird; zwiſchen die 2 Scheiben oder Ringe bei s und x wird ein Ring von Wachstaffet, mit Mennige beſtreut, gelegt, und dann feſt geſchroben. Will man nun liquide Kohlenſäure darſtellen, ſo nimmt man den Stöpſel K ab und bringt in den Generator 1800 Gramm doppelt-kohlenſaures Natron, 4½ Liter Waſſer von 35—40° und ein kupfernes cylindriſches Gefäß uv (Fig. 260), in dem 100 Gramm concentrirte Schwefelſäure enthalten ſind. Dieſer Cylinder kommt in die Axe des Generator zu ſtehen; ſo lange er vertikal ſtehen bleibt, kommt die Schwefelſäure mit dem kohlenſauren Natron nicht in Berührung.

Man ſchraubt nun den Stöpſel K wieder auf, wobei der Hahn r



u r'

Fig. 260.

geſchloſſen iſt. Bringt man dann den Generator in eine geneigte Lage, ſo muß die im Kupferrohr enthaltene Schwefelſäure ausfließen, worauf die Zerſetzung ſogleich beginnt. Man läßt den Generator mehrere Male um ſeine Achſe ſchwingen um die Subſtanzen zu miſchen.

Nach 10 Minuten kann man die Kohlenſäure in den Recipienten übergehen laſſen. Hiezu ſtellt man zwiſchen dem Recipienten und dem Generator mittelſt des Kupferrohrs s t x die Verbindung her, öffnet die Hähne r und r′ worauf die Kohlenſäure des Generator ſogleich überdeſtillirt und im Recipienten verdichtet wird. Dieſe Deſtillation wird durch die Temperaturdifferenz des Generator und des Recipienten bewirkt. Die Temperatur des Generator iſt nicht unter 30°; folglich befindet ſich dort die Kohlenſäure mit einer Spannkraft von etwa 75 Atmoſphären. Da der Recipient eine Temperatur von 15° hat, und das Maximum der Spannkraft des Kohlenſäuregaſes bei dieſer Temperatur nicht über 50 Atmoſphären hinausgeht, ſo muß die Deſtillation unter dem Differenz-Drucke von 75—50=25 Atmosphären, alſo äußerſt raſch vor ſich gehn. Es iſt auch wirklich weniger als eine Minute nöthig, um alle Kohlenſäure des Generator in den Recipienten übergehen zu laſſen.

Man ſchreitet nun zu einer neuen Bereitung von Kohlenſäure, läßt auch dieſe zweite Portion in den Recipienten übergehen, und wiederholt dieſe Operationen 5—6 mal, um im Recipienten etwa 2 Liter flüſſige Kohlenſäure anzuhäufen.

Der Recipient iſt dann etwa zu zwei Drittel mit flüſſiger Kohlenſäure gefüllt, über der ſich eine Gasſchicht befindet, die einen Druck von 50 Atmoſphären ausübt, wenn wir die Temperatur des Laboratoriums zu 15° annehmen. Oeffnet man den Hahn r′ des Recipienten, ſo muß folglich die flüſſige Kohlenſäure gewaltſam aus dem Gefäße herausgeſchleudert werden. Sobald nun aber dieſe Flüſſigkeit in die Luft gelangt, muß ſie ſogleich Gasform annehmen, wobei dann ein weißer Nebel ihren Weg bezeichnet. Innerhalb dieſes Gasſtromes muß natürlich eine ſehr niedrige Temperatur herrſchen. Richtet man den Strahl von flüſſiger Kohlenſäure in eine Flaſche oder beſſer in eine dünne Metallbüchſe, ſo ver-

29 *

flüchtigt ſich ein Theil der Kohlenſäure, wobei er die für dieſe Zuſtands=Aenderung nöthige Wärme theils den Wänden des vorgehaltenen Gefäßes, theils aber der noch flüſſig gebliebenen Kohlenſäure entzieht; die Temperatur ſinkt unter—70°, die Kohlenſäure wird dadurch zum Gefrieren gebracht und verdichtet ſich im Gefäße in Form eines weißen flockigen Schnee's. In dieſem Zuſtande läßt ſich die Kohlenſäure viel beſſer aufbewahren, als im flüſſigen Zuſtande. Die Verdunſtung dieſer ſchneeigen Säure geht nur ſehr langſam von Statten in Folge ihrer ſchlechten Wärmeleitung. Man kann einen Flocken ſchneeiger Kohlenſäure auf die Hand legen, ohne daß man eine beträchtliche Kälte empfindet, weil die feſte Säure beſtändig von der Hand iſolirt iſt durch einen Strom gasförmiger Säure, die ſich fortwährend entwickelt und ſo die Berührung aufhebt; drückt man aber einen ſolchen Flocken zwiſchen den Fingern zuſammen, ſo folgt eine ſehr ſchmerzhafte Empfindung, ähnlich der, die ein heißer Körper hervorbringt, auch wird die Haut ganz ähnlich wie bei einer Brandwunde zerſtört.

Gießt man auf die ſchneeige Kohlenſäure eine Flüſſigkeit, die ſich nicht chemiſch mit dieſer Säure verbindet und bei einer ſehr ſtarken Kälte nicht gefriert, ſo geht die Verdampfung der Kohlenſäure viel raſcher vor ſich, weil durch die zwiſchen die feſte Kohlenſäure gelagerte Flüſſigkeit das Leitungsvermögen beträchtlich vermehrt wird. Ein ſolches Gemiſch liefert eine äußerſt kräftige Kältemiſchung, welche die Temperatur der in ſie eingetauchten Körper bis unter—90° erkalten läßt. Bringt man das Gemiſch unter die Luftpumpe, ſo ſinkt bei raſchem Auspumpen die Temperatur bis auf—100°.

Man wendet gewöhnlich Aether zu einer ſolchen Kältemiſchung mit ſchneeiger Kohlenſäure an. Mittelſt eines ſolchen erkältenden Teiges läßt ſich 1 Kilogramm Queckſilber in einigen Minuten zum Gefrieren bringen; taucht man in ihn ein luftdicht verſchloſſenes Rohr mit flüſſiger Kohlenſäure, ſo erſtarrt dieſe Säure zu einer glaſigen vollkommen durchſichtigen Maſſe.

§ 255. Die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure läßt ſich annähernd leicht durch folgenden Verſuch beſtimmen: Man füllt einen Ballon von etwa 1 Liter Inhalt über der Queckſilberwanne mit Sauerſtoffgas, führt dann ein kleines Stück Kohle, was am Ende

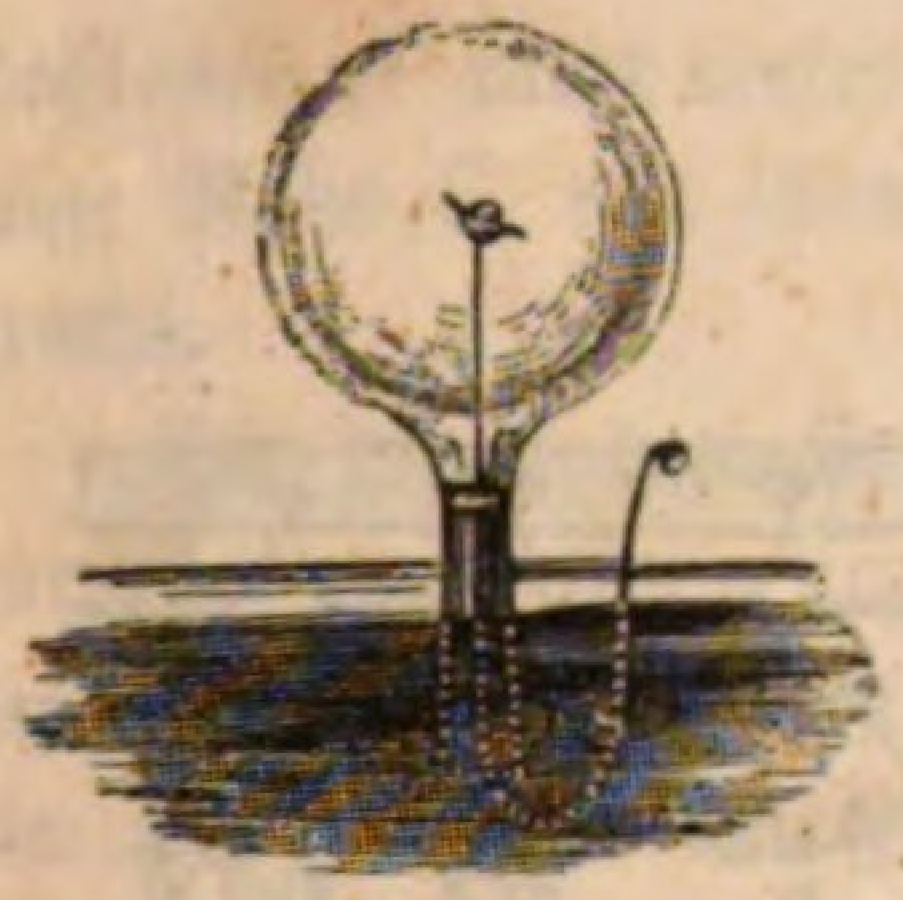


Fig. 261.

eines ſtarken Platindrahts befeſtigt iſt, in den Ballon ein, der ſich in der in Fig. 261 dargeſtellten Lage befindet. Mit einer ſtarken Linſe oder mit einem Brennſpiegel concentrirt man die Sonnenſtrahlen auf das Stück Kohle, welches ſich dann entzündet und zu Kohlenſäure verbrennt. Wenn nach beendeter Verbrennung das Gas wieder auf ſeine frühere Temperatur erkaltet iſt, ſo zeigt ſich, daß es ſein Volum nicht weſentlich geändert hat; woraus man ſchließen muß, daß das Kohlenſäuregas ein dem ſeinigen gleiches Volum Sauerſtoff enthalten muß.

Nun wiegt 1 Vol.	Kohlenſäuregas	1,5290
1 =	Sauerſtoffgas	1,1056

In 1,5290 Gewichtstheilen Kohlenſäure ſind alſo enthalten 1,1056 Gewichtsth. Sauerſtoff und 0,4234 Gewichtsth. Kohlenſtoff; was für die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure ergiebt:

Kohlenſtoff	27,68
Sauerſtoff	72,32
	100,00

Man findet indeſſen auf dieſe Weiſe die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure nur annährungsweiſe.

Mit großer Genauigkeit läßt ſich aber die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure durch folgenden Verſuch beſtimmen:

Man nimmt ein Gewicht p ſehr reinen Kohlenſtoff, z. B. Diamant, und bringt dies in einem Platinſchiffchen in ein Porcellanrohr ab, welches in einen Reverberirofen gelegt wird. Das eine Ende des Rohrs wird mit einem Apparate in Verbindung geſetzt, aus dem ſich vollkommen trocknes Sauerſtoffgas entwickelt, das andere Ende mit einer Reihenfolge von Röhren wie dies Fig. 262 darſtellt.

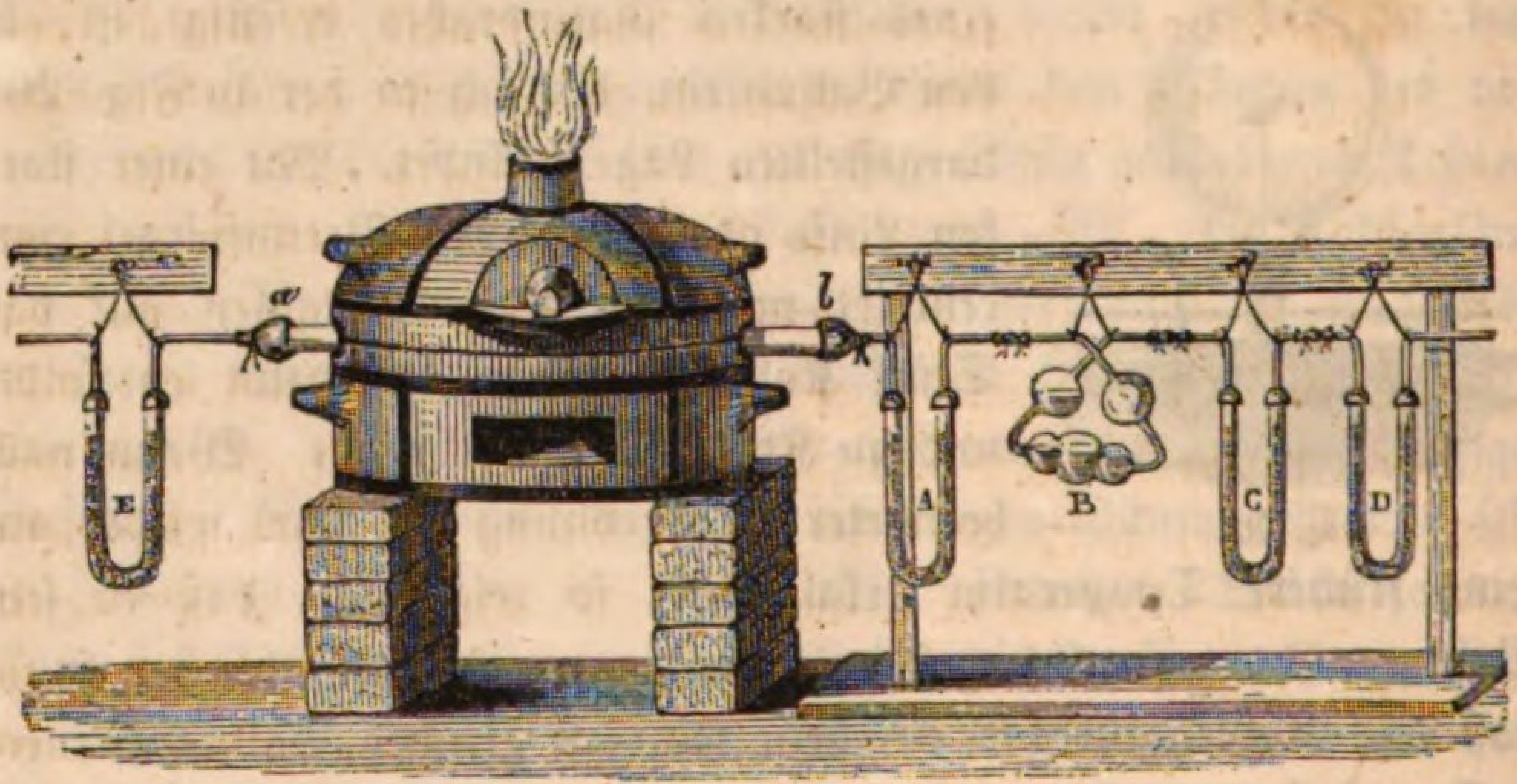


Fig. 262.

Das U förmige Rohr A iſt mit Bimſteinſtücken gefüllt, die mit concentrirter Schwefelſäure getränkt ſind.

Der Kugelapparat B enthält eine concentrirte Kalilöſung.

Das U förmige Rohr C, welches auf den Kugelapparat folgt, iſt mit groben Bimſteinſtückchen gefüllt, die mit einer concentrirten Kalilöſung getränkt ſind.

Das U förmige Rohr D wird mit Bimſteinſtückchen, in concentrirter Schwefelſäure getränkt, gefüllt.

Die Röhren B, C und D werden vorher auf einer guten Wage genau gewogen, ihr Geſammtgewicht ſei P. Man ſtellt dann den Apparat zuſammen, wobei die einzelnen Röhren untereinander durch Kautſchukröhren verbunden werden. Man läßt nun langſam Sauerſtoffgas in den Apparat eintreten; ſobald er mit Sauerſtoffgas erfüllt iſt, erhitzt man das Rohr ab mit dem Kohlenſtoff zum Rothglühen, wo dann letzterer bald zu Kohlenſäure verbrennt. Die Gaſe gehen nun vom Rohr aus der Reihe nach durch die Röhre A, B, C und D. In A wird zuerſt die geringe Menge hygroskopiſcher Feuchtigkeit verdichtet, die von den innern Gefäßwänden des Rohrs ab, herſtammen kann. Die gebildete Kohlenſäure wird faſt vollſtändig im Kugelapparat B gebunden; wenn jedoch die Gasentwicklung bei einem gewiſſen Punkte der Operation etwas zu lebhaft wird, was nicht immer ganz vermieden werden kann, ſo könnte leicht etwas Kohlenſäure durch den Kugelapparat unabſorbirt hindurchgehen; damit aber auch dieſe

Kohlenſäure nicht verloren, ſondern gebunden wird, iſt das U förmige Rohr C mit Bimſteinſtückchen in Kalilöſung getränkt angebracht.

Die durch den Kugelapparat B und durch das Rohr C hindurchgehenden Gaſe ſind vollkommen trocken, und die Auflöſung des Kali in B darf nicht ſo concentrirt angewandt werden, daß die Tenſion des Waſſers in dieſer Auflöſung ganz unbedeutend würde; folglich werden die Gaſe aus jener Löſung etwas Waſſerdampf mit ſich fortnehmen, wodurch ein Gewichtsverluſt an dieſen Apparaten veranlaßt würde; durch das letzte Rohr D wird dieſe Fehlerquelle beſeitigt, indem es den Gaſen vor ihrem Austritte in die Atmosphäre den Waſſerdampf, den ſie aus B und C mitführten, vollſtändig wieder entzieht.

Da man befürchten kann, es möchte ſich bei dieſer Verbrennung des Kohlenſtoffs etwas Kohlenoxydgas bilden, wodurch das Reſultat der Analyſe ungenau werden müßte, ſo füllt man die nach A zu gerichtete Hälfte des Rohrs ab mit ſehr poröſem friſch ausgeglühtem Kupferoxyd, was während des Verſuches im Rothglühen erhalten wird. Da die gasförmigen Verbrennungsprodukte des Kohlenſtoffs nun erſt durch dieſe Schicht von glühendem Kupferoxyd hindurchgehen müſſen, bevor ſie in die einzelnen Röhren gelangen, ſo werden die kleinen Mengen von Kohlenoxyd, die etwa gebildet ſein möchten, nothwendig in Kohlenſäure verwandelt werden. Man trennt übrigens den das Kupferoxyd enthaltenden Theil des Rohrs, von dem, worin das Schiffchen mit dem Kohlenſtoff ſich befindet, durch ein kleines Knäuel von ausgeglühtem Asbeſt.

Wenn die Verbrennung des Kohlenſtoffs beendigt iſt, ſo läßt man die Entwickelung des Sauerſtoffgaſes noch einige Zeit fortgehen, um ſicher zu ſein, daß alles gebildete Kohlenſäuregas aus den Röhren ab und A in die Abſorptionsröhren getrieben iſt. Man nimmt dann den Apparat auseinander: zuerſt überzeugt man ſich, ob der Kohlenſtoff im Schiffchen vollſtändig verbrannt iſt. Meiſtens wird man einen kleinen unverbrennlichen erdigen Rückſtand finden, der dem Kohlenſtoff mechaniſch beigemengt war. Man wägt dieſen Rückſtand, der nicht über einige Milligramme betragen

darf, und zieht ſein Gewicht π vom Gewicht p ab, um genau das Gewicht (p—π) des verbrannten Kohlenſtoffs zu bekommen.

Man wägt dann die Apparate B, C, D; ihr Gewicht ſei P'; folglich iſt (P'—P) das Gewicht der Kohlenſäure, welches von (p—π) Kohlenſtoff gebildet worden iſt.

Die Beſtimmung des Geſammtgewichtes der Apparate B, C, D erfordert, wenn man ein ſehr genaues Reſultat bezweckt, beſondere Vorſichtsmaßregeln. Dieſe Apparate verdrängen ein beträchtliches Volum von Luft; um ihr abſolutes Gewicht zu erhalten, müßte man zu ihrem Gewichte, vor und nach dem Verſuche, P und P', noch das Gewicht des von ihnen während der beiden Wägungen verdrängten Luftvolumens hinzufügen. Wenn die Luft in beiden Zeitmomenten ſich ganz in demſelben Zuſtande befände, ſo wäre die Zufügung ihres Gewichtes zu P und P' unnöthig, weil es, als bei beiden Wägungen gleich groß, ſich in der Differenz (P'—P) aufheben würde. Da man aber in Bezug auf dies Gleichbleiben der Luft niemals ſicher ſein kann, ſo ſchützt man ſich lieber vor dieſer Fehlerquelle durch folgenden Kunſtgriff, den wir bereits oben (§ 97) für die genaue Wägung eines mit Gas gefüllten Ballons angewandt haben.

Die Schalen, der zu dieſen Wägungen benutzten Wage, müſſen unten mit Haken verſehen ſein, woran ein Metallſtäbchen gehängt wird (Fig. 167), an deſſen unterem Ende die Apparate B, C, D aufgehängt werden, ſo daß ſie ſich in einem bedeutenden Abſtande von dem Aufhängepunkte der Schalen am Wagebalken befinden. Am Haken unter der zweiten Schale hängt man in demſelben Abſtande ein Syſtem von drei Röhren B' C' D' auf, die den drei Röhren B, C und D ſo viel als möglich gleichen und ebenſo gefüllt ſind. Das Syſtem B', C', D' muß in dieſem Falle dem Syſteme B, C, D bei der erſten Wägung vor dem Verſuche nahezu das Gleichgewicht halten; das vollkommene Gleichgewicht wird aber erſt durch einige kleine hinzugelegte Gewichte hergeſtellt.

Bei der zweiten Wägung, nach dem Verſuche, hat das Syſtem B, C, D um das Gewicht der abſorbirten Kohlenſäure zugenommen; dies Gewicht wird ſich alſo unmittelbar aus dem Gewichte ergeben,

was jetzt zur Wiederherſtellung des Gleichgewichts erfordert wird.

Da die beiden Syſteme B, C, D und B′, C′, D′ ein ſo gut wie gleiches Luftvolum verdrängen, ſo wird das Reſultat der Wägungen, bei Befolgung der obigen Vorſichtsmaßregeln, von dem Einfluſſe frei bleiben, den kleine Schwankungen im Zuſtande der Luft, zwiſchen beiden Wägungen ſonſt darauf ausüben könnten.

Man findet ſo, daß die Kohlenſäure enthält:

1	Aeq.	Kohlenſtoff	75,000 ...	27,27
2	=	Sauerſtoff	200,00 ...	72,73
1	=	Kohlenſäure	275,00	100,00.

Dividirt man die Zahl 72,73 durch die Dichtigkeit des Sauerſtoffgaſes 1,1056, und die Zahl 100 durch die Dichtigkeit des Kohlenſäuregaſes, ſo erhält man die beiden Quotienten 657 und 654, die faſt zuſammenfallen. Wir ſchließen daraus, daß 1 Vol. Kohlenſäuregas 1 Vol. Sauerſtoffgas, genau dem der Kohlenſäure gleich, enthält. Die Differenz, die wir hier zwiſchen den Zahlen 657 und 654 wahrnehmen rührt nämlich daher, daß das Kohlenſäuregas vom Mariotte'ſchen Geſetze beträchtlich abweicht, ſelbſt ſchon bei dem gewöhnlichen Atmoſphärendrucke; dieſe Quotienten würden ſich einander viel mehr nähern, wenn man die Zahlen 72,73 und 100, anſtatt durch die reſpectiven Dichtigkeiten des Sauerſtoffs und der Kohlenſäure unter einem Drucke von 760 Millimeter, durch deren Dichtigkeiten unter einem ſchwächeren Drucke, z. B. von 100 Millimeter, dividiren würde.

Kohlenoxyd. CO.

§ 256. Man erhält das Kohlenoxydgas, wenn man einen langſamen Strom von Kohlenſäuregas bei Rothglühhitze durch ein Porcellanrohr oder ein Rohr von ſchwer ſchmelzbarem Glas leitet,

das mit Kohlenſtückchen gefüllt iſt. Die Kohlenſäure nimmt in dieſem Falle noch eben ſo viel Kohlenſtoff auf, als ſie bereits enthält.

Einfacher iſt es noch ein inniges Gemenge von feingepulvertem kohlenſaurem Kalk mit Kohle in einer Retorte aus Steingut in einem Reverberirofen zu erhitzen. Der kohlenſaure Kalk zerſetzt ſich bei Rothglühhitze unter Entwickelung von Kohlenſäuregas; indem dieſes nun, im Moment wo es beim Rothglühen frei wird, ſogleich mit Kohle in Berührung kommt, ſo wird es in Kohlenoxyd verwandelt. Das unter Glocken aufgeſammelte Gas muß man indeſſen mit einer kleinen Portion Kalilauge ſchütteln, um ein wenig Kohlenſäure zu abſorbiren, die der Zerſetzung entgehen kann.

Leichter erhält man indeſſen das Kohlenoxydgas, wenn man Oxalſäure durch concentrirte Schwefelſäure zerſetzt. Die Oxalſäure, die dritte ſogleich weiter zu behandelnde Verbindung von Kohlenſtoff und Sauerſtoff, hat im kryſtalliſirten Zuſtande die Formel: $C^2O^3 + 3HO$. Ohne zerſetzt zu werden, kann ſie leicht 2 Aeq. Waſſer abgeben; verſucht man aber dann ihr auch das dritte Aeq. Waſſer zu entziehen, ſo zerfällt ſie in Kohlenſäure und in Kohlenoxydgas; es iſt nämlich $C^2O^3 = CO^2 + CO$.

Erhitzt man nun die kryſtalliſirte Oxalſäure mit einem Körper, der ſehr begierig Waſſer anzieht, z. B. mit concentrirter Schwefelſäure, ſo tritt jene Zerſetzung ein.

Man thut die Oxalſäure in einen kleinen Kolben, und ſetzt

Fig. 263.

ihr fünf- oder ſechsfaches Gewicht concentrirte Schwefelſäure hinzu. Auf den Kolben befeſtigt man (Fig 263) ein Ableitungsrohr, wodurch das Gas unter einen mit Waſſer oder Queckſilber abgeſperrten Cylinder geleitet wird. Beim Erwärmen löſt ſich die Oxalſäure zuerſt in der Schwefelſäure auf; bald tritt jedoch ein Aufbrauſen ein, was von der Zerſetzung der Oxalſäure in die beiden gasförmigen Produkte herrührt. Kohlenſäure und Kohlenoxydgas entwickeln ſich dabei zu gleichen Volumen; unter die Glocke, worunter man die Gaſe aufgeſammelt hat, bringt man etwas Kalilöſung, worauf alle Kohlenſäure abſorbirt wird, ſo daß nur reines Kohlenoxydgas zurückbleibt. Auch kann man das Gasgemenge durch eine Waſchflaſche (Fig. 263) mit Kalilöſung hindurchgehen laſſen, worin dann die meiſte Kohlenſäure abſorbirt wird; die kleine Portion, welche davon nicht abſorbirt wurde, läßt ſich dann leicht noch in der Glocke aus dem Kohlenoxydgaſe entfernen.

Das Kohlenoxydgas iſt farblos und geruchlos; man hat es bisher noch nicht im liquiden Zuſtande erhalten können. Es verbrennt an der Luft mit einer charakteriſtiſchen blauen Flamme zu Kohlenſäure. Seine Dichtigkeit iſt 0,9.

Waſſer löſt davon nur $\frac{1}{6}$ ſeines Volums.

Kohlenoxydgas läßt die Lakmustinktur ganz unverändert, auch verbindet es ſich weder mit Baſen noch mit Säuren.

Ueberall da, wo in unſern Oefen Kohle bei unzureichendem Zutritt von Sauerſtoff verbrennt, bildet ſich ſtets viel Kohlenoxydgas. Dies findet z. B. ſtatt, wenn man einen der in Laboratorien gewöhnlichen Oefen ziemlich dicht mit glühenden Kohlen füllt, ſo daß der Brennſtoff einige Decimeter hoch liegt. Die unterſten Lagen der Kohle verbrennen dann zu Kohlenſäure durch den Sauerſtoff der durch den Roſt eindringenden atmoſphäriſchen Luft; in dieſer Gegend ſteigt die Temperatur am höchſten. In den oberen Schichten geht die Verbrennung nur durch den ſtark erhitzten Gasſtrom vor ſich, der bereits die unteren Schichten durchſtrömt hat; hier wird die Kohlenſäure in Kohlenoxydgas verwandelt, und die Temperatur bleibt hier viel niedriger. Wenn nun endlich das Gasgemenge aufs Neue mit der Luft in Berüh-

rung kommt, und wenn die obere Oeffnung des Ofens hinreichend erhitzt iſt, ſo entzündet ſich das Kohlenoxydgas und verbrennt wieder mit bläulicher Flamme zu Kohlenſäure.

In den Hohöfen, die man oft von bedeutender Höhe bei metallurgiſchen Proceſſen anwendet, findet die Verbrennung auf ſolche Weiſe ſtatt; da man nun aber Brennſtoff und Erz an der oberen Mündung des Ofens kalt einfüllt, ſo wird dort die Temperatur immer ſehr niedrig gehalten, und die Verbrennung des gebildeten Kohlenoxydgaſes erfolgt erſt, wenn es oben angezündet wird, worauf es dann unbeſtimmt lange fortbrennt.

Das Kohlenoxydgas iſt nicht bloß unfähig das Athmen der Thiere zu unterhalten, ſondern es wirkt auch wie ein wirkliches Gift; läßt man ein Thier nur einige Zeit in einer Luft, welche einige Procent Kohlenoxydgas enthält, ſo hat dies den Tod des Thieres zur Folge. Der Gegenwart des Kohlenoxydgaſes in der Luft hat man auch das Unwohlſein und die Kopfſchmerzen zuzuſchreiben, die man empfindet, wenn man in einem verſchloſſenen Zimmer verweilt, worin ſich ein Ofen mit glühenden Kohlen befindet, wovon die Verbrennungsprodukte nicht unmittelbar in einen Rauchfang abziehen. Wenn die Menge des Gaſes bei dichtem Verſchluß des Zimmers bedeutend wird, ſo kann durch Erſtickung der Tod erfolgen.

§ 257. Die Analyſe des Kohlenoxydgaſes macht man leicht, indem man es im Eudiometer mit Sauerſtoffgas verbrennt.

Nehmen wir an, man habe in das Eudiometer gebracht:

100	Maaß	Kohlenoxydgas
75	=	Sauerſtoffgas
175	=	im Ganzen.

Man läßt den elektriſchen Funken durchſchlagen, und das Volum des Gaſes iſt nach der Exploſion auf 125 Maaß reducirt. Man führt nun ein wenig Kali in das Eudiometer ein, befördert durch Umſchütteln die Abſorption der gebildeten Kohlenſäure und mißt den Rückſtand. Er beträgt noch 25 Maaß und wird als

reines Sauerſtoffgas erkannt. Das Volum der erzeugten Kohlenſäure beträgt alſo 100 Maaß, es iſt alſo gleich dem Volum des eingebrachten Kohlenoxydgaſes; das Volum des Sauerſtoffgaſes, welches zur Verwandlung von 100 Maaß Kohlenoxydgas in Kohlenſäure erfordert wird iſt:

$$75 - 25 = 50.$$

Alſo 1 Vol. Kohlenoxydgas erfordert ½ Vol. Sauerſtoffgas um 1 Vol. Kohlenſäuregas zu bilden. Nun wiſſen wir, daß 1 Vol. Kohlenſäuregas 1 Vol. Sauerſtoffgas enthält, folglich enthält 1 Vol. Kohlenoxydgas ½ Vol. Sauerſtoffgas. Ziehen wir dann von der

Dichtigkeit des Kohlenoxydgaſes	0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerſtoffs ab	0,5528
ſo bleibt ...	0,4146;

dies iſt alſo das Gewicht des Kohlenſtoffs, der, mit der Gewichtsmenge 0,5528 Sauerſtoff verbunden, ein Gewicht von 0,9674 Kohlenoxyd bildet. Danach ergiebt ſich für die Zuſammenſetzung des Kohlenoxydgaſes:

1 Aeq.	Kohlenſtoff	75,00	42,86
1 =	Sauerſtoff	100,00	57,14
1 =	Kohlenoxyd	175,00	100,00.

Chlorkohlenoxydgas. CO + Cl.

§ 258. Chlor und Kohlenoxydgas verbinden ſich unter Mitwirkung des Sonnenlichts mit einander. Man erhält dieſe Verbindung unter folgenden Umſtänden: Man pumpt einen trocknen Ballon ſo viel als möglich luftleer, läßt dann trocknes Kohlenoxydgas in ihn eintreten bis der Druck des darin enthaltenen Gaſes

dem halben Drucke der Atmoſphäre gleich kommt. Man verſchließt darauf den Kolben und läßt darauf ſoviel Chlorgas in den Ballon eintreten, daß der innere Druck genau dem der Atmoſphäre gleich iſt. Der nun wieder verſchloſſene Ballon enthält alſo gleiche Volume von Kohlenoxyd und Chlor. Hat man die Gaſe in einem vom zerſtreuten Tageslicht nur ſchwach erleuchteten Zimmer oder noch beſſer bei Kerzenlicht gemiſcht, ſo ſind ſie nur gemengt, aber nicht verbunden. Sobald man aber den Ballon der Einwirkung der direkten Sonnenſtrahlen ausſetzt, ſo findet unmittelbar eine Verbindung ſtatt, und die grünliche Farbe des Chlorgaſes verſchwindet vollſtändig. Auch das zerſtreute Tageslicht vermag die Verbindung zu bewirken, jedoch iſt dann viel längere Zeit erforderlich. Wenn man, nachdem die Verbindung ſtatt gefunden hat, den Ballon mit dem Manometer in Verbindung ſetzt, welches zur Beſtimmung des inneren Druckes diente, ſo ſieht man, daß im Kolben nur noch der halbe Druck der Atmoſphäre ſtatt findet. Es ergiebt ſich daraus, daß ſich 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. Kohlenoxyd zu 1 Vol. eines neuen Gaſes verbunden hat, welches man Chlorkohlenoxydgas genannt hat. Die Dichtigkeit dieſes Gaſes muß man erhalten, wenn man

zur Dichtigkeit des Chlorgaſes	2,440
die Dichtigkeit des Kohlenoxydgaſes hinzugefügt	0,967
Dichtigkeit des Chlorkohlenoxydgaſes	3,407.

Seine Formel iſt $CO + Cl$, ſo daß man es auch als eine der Kohlenſäure analoge Verbindung betrachten könnte, worin das zweite Sauerſtoff-Aequivalent der Kohlenſäure durch 1 Aeq. Chlor erſetzt iſt.

Das Chlorkohlenoxydgas iſt farblos, von eigenthümlichem erſtickendem Geruch. In Berührung mit Waſſer zerſetzt es ſich mit 1 Aeq. Waſſer unter Bildung von Chlorwaſſerſtoffſäure und von Kohlenſäure. Es iſt nämlich:

$$(CO + Cl) + HO = CO^2 + HCl.$$

Oxalſäure. C^2O^3.

§ 259. Die Oxalſäure iſt im Pflanzenreiche ſehr verbreitet.

Künſtlich erhält man ſie beim Kochen des Zuckers mit wenig verdünnter Salpeterſäure. Unter Entwickelung von Stickoxydgas und von Kohlenſäure giebt die Salpeterſäure ihren Sauerſtoff theilweiſe ab; die entſtandene und in der Flüſſigkeit gelöſte Oxalſäure ſcheidet ſich beim Erkalten in Kryſtallen aus.

Auf 1 Th. Zucker nimmt man 6 Th. Salpeterſäure, deren Dichtigkeit 1, 2 beträgt; man erhält etwa ¼ Th. Oxalſäure.

Die Oxalſäure welche aus obiger Flüſſigkeit auskryſtalliſirt iſt, enthält ſtets etwas Salpeterſäure; durch Wiederauflöſen in ſiedendem Waſſer und Umkryſtalliſiren gewinnt man ſie rein. 1 Th. Oxalſäure erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 9 Th. Waſſer zur Auflöſung, bei 100° aber viel weniger.

Die Formel der aus kryſtalliſirten Oxalſäure iſt C^2O^3+3HO. Bei 100° in einem trockenen Luftſtrome, ſo wie nach längerem Stehen in dem trockenen luftleeren Raume, verliert dieſe Säure 28 Procent ihres Gewichts an Waſſer, welches 2 Aeq. Waſſer entſpricht. Das letzte Aequivalent Waſſer läßt ſich jedoch nur durch Verbindung der Säure mit einer Baſis abſcheiden. Verſucht man es auf andere Weiſe abzuſcheiden, ſo zerſetzt ſich die Oxalſäure vollſtändig in Kohlenſäure und Kohlenoxydgas. Wir haben uns dieſer Zerſetzungsweiſe bereits bedient, um Kohlenoxydgas zu bereiten.

Die Oxalſäure iſt eine kräftige Säure, die ſich mit Baſen zu vollkommen beſtimmten Salzen verbindet; ſie treibt die Kohlenſäure ſehr leicht aus allen ihren Verbindungen aus.

§ 260. Die Analyſe der Oxalſäure führt man leicht auf folgende Weiſe aus:

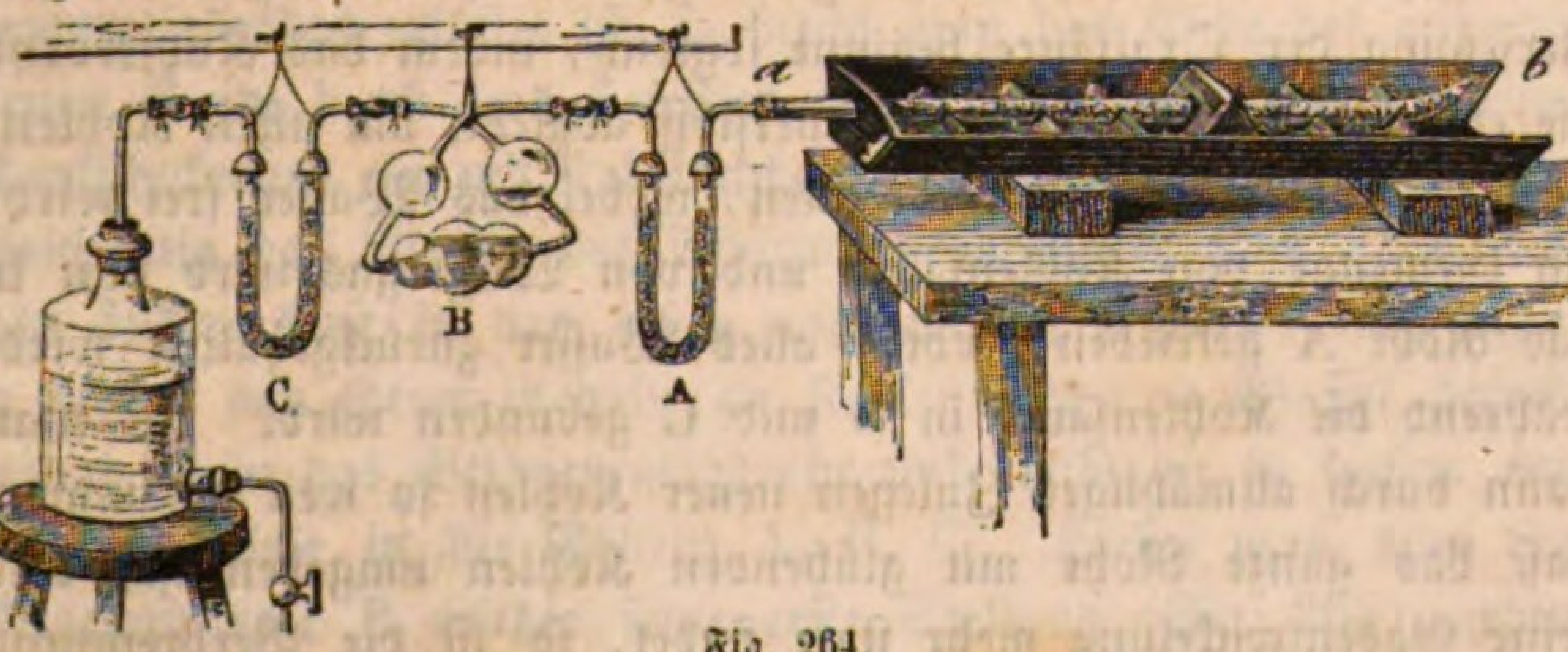


Fig. 264.

Geſetzt wir wollten zuerſt die kryſtalliſirte Oxalſäure mit 3 Aeq. Waſſer analyſiren, deren Formel iſt: $C^2O^3 + 3HO$, ſo miſcht man 1 Gr. der feingepulverten Säure mit genau 20—30 Gr. friſch ausgeglühtem und völlig trocknem Kupferoxyd und füllt dies Gemenge in ein ſchwer ſchmelzbares Glasrohr ab (Fig. 264) von 5—6 Decimeter Länge, welches an einem Ende a offen und am anderen Ende b in eine geſchloſſene Spitze ausgezogen iſt. Man füllt das Rohr ab, nachdem die Miſchung hineingebracht iſt, bis auf 3—4 Centimeter von der Oeffnung a mit Kupferoxyd. Das Rohr wird in einen langen Ofen aus Eiſenblech gelegt, deſſen Conſtruktion Fig. 264 hinlänglich erläutert. Vermittelſt eines ſehr guten Korks wird das Rohr A am Rohr ab befeſtigt, woran ſich dann B und C anreihen. A, B, C ſind hier, wie bei der Analyſe der Kohlenſäure (§ 255), eingerichtet. Das Ende des Rohrs C verbindet man mit einem Rohr D, worin ſich Bimſteinſtücke in Schwefelſäure getränkt befinden; (des Raumes wegen iſt in Fig. 264 das Rohr D weggelaſſen; es findet ſich aber in Fig. 262. D;) dies Rohr dient, um keine Feuchtigkeit von außen in das Rohr C gelangen zu laſſen. Das Rohr A iſt für ſich gewogen, möge ſein Gewicht durch P bezeichnet werden; andererſeits ſoll P′ das Geſammtgewicht der zuſammen gewogenen Röhren B und C ausdrücken.

Wenn der Apparat ganz eingerichtet iſt, ſo erhitzt man die Lage des reinen Kupferoxyds im Rohr ab zum Rothglühen; erſt wenn eine 1—2 Decimeter lange Schicht deſſelben im Glühen iſt, bringt man nach und nach Kohlen an den Theil des Rohrs, in dem ſich die mit Kupferoxyd gemengte Oxalſäure befindet. Die Zerſetzung der Oxalſäure beginnt ſogleich, indem das Kupferoxyd die erforderliche Menge von Sauerſtoff abgiebt, um allen Kohlenſtoff zu Kohlenſäure zu verbrennen, wobei das Waſſer frei wird; ein Gemenge von Kohlenſäure und von Waſſergas wird nun in das Rohr A getrieben, worin alles Waſſer zurückgehalten wird, während die Kohlenſäure in B und C gebunden wird. Iſt man dann durch allmähliges Zulegen neuer Kohlen ſo weit gekommen, daß das ganze Rohr mit glühenden Kohlen umgeben iſt, und keine Gasentwickelung mehr ſtatt findet, ſo iſt die Verbrennung

der Oxalſäure beendigt. Weil nun das Gas im Verbrennungsrohr ab faſt nur Kohlenſäure iſt und die Abſorption der letzteren in B durch das Kali fortdauert, ſo muß der Druck im Rohr ab bald ſchwächer werden als der der äußeren Atmoſphäre; in Folge des äußeren ſtärkeren Druckes ſteigt die Kalilöſung im Kugelapparate nach A und ſie könnte ſogar theilweiſe nach A zurückſteigen, wenn man dann nicht den Kugelapparat aus der Stellung Fig. 265, die er während der Verbrennung haben muß, in die Stellung von Fig. 266. brächte. Iſt dies früh genug geſchehen, ſo hat man kein Zurückſteigen mehr zu befürchten, denn die Kalilöſung kann die Kugel e nur zur Hälfte anfüllen; wäre dann noch kein Gleichgewicht zwiſchen innerem und äußerem Druck hergeſtellt, ſo würde nun atmoſphäriſche Luft durch das Rohr C nachdringen und in Blaſen durch den Kugelapparat B zum Rohr A und ab hindurchgehen.

Fig. 265.

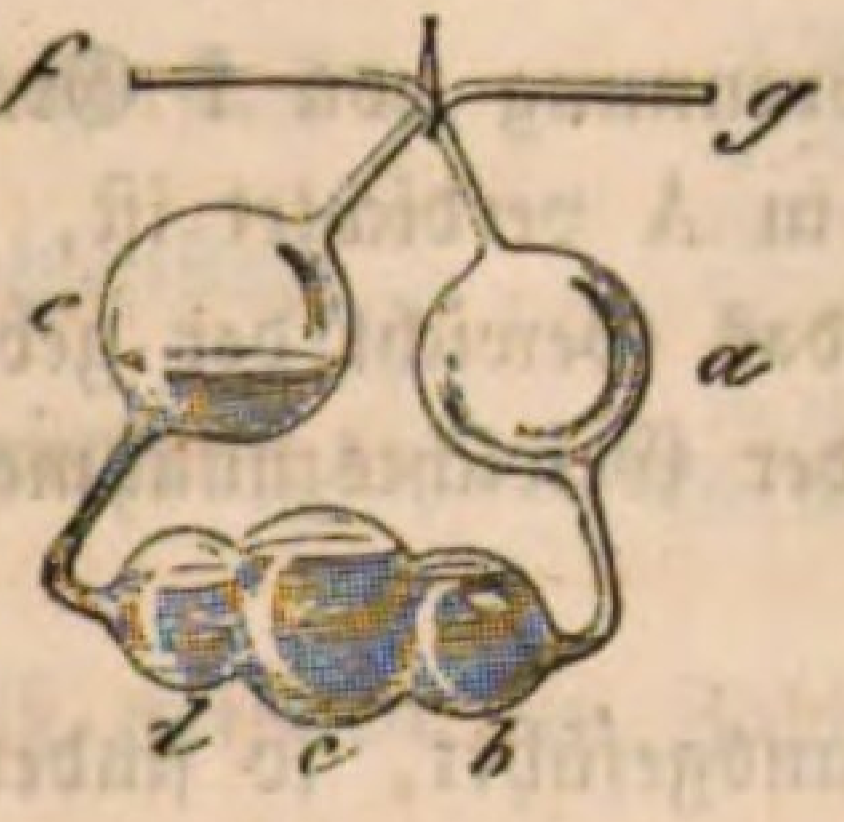


Fig. 266.

Da indeſſen noch Kohlenſäure und Waſſerdampf, durch Verbrennung von Oxalſäure gebildet, im Rohr ab enthalten ſind, ſo müſſen beide in die Abſorptionsröhren getrieben werden. Man nimmt deshalb die Kohlen vom Ende des Verbrennungsrohrs bei b weg und verbindet nun das freie äußere Ende des mit ſchwefelſäure haltigem Bimſtein gefüllten Rohrs D (Fig. 262) mit der Aſpirator-Flaſche (Fig. 264). Wenn dann das Ende b des Verbrennungsrohrs erkaltet iſt, ſo bricht man das Ende der ausgezogenen Spitze b ab und befeſtigt daran unmittelbar mittelſt eines Kautſchukrohrs ein mit Kaliſtückchen gefülltes Rohr, während man gleichzeitig das Waſſer des Aſpirators ausfließen läßt. So wird jetzt äußere Luft in das bei b angebundene Kalirohr eingeſogen; in dieſem von ihrem Gehalte an Kohlenſäure und Waſſer befreit, dringt ſie in das Verbrennungsrohr und treibt die in dieſem enthaltenen Gaſe in die Röhren A, B, C. Hiebei muß man dem Kugelapparate B wieder ſeine erſte Stellung (Fig. 265) geben.

Hat man etwa 1 Liter Waſſer aus dem Aſpirator ausfließen laſſen, ſo kann man ſicher ſein, daß alle Verbrennungsprodukte der Oxalſäure in den Abſorptionsröhren gebunden ſind. Man nimmt dann den Apparat auseinander und wägt dann zuerſt das Rohr A, ſein Gewicht möge = Q ſein; das Gewicht der zuſammen gewogenen Röhren B und C ſei Q'.

Da das bei der Verbrennung von 1 Gramm Oxalſäure gebildete Waſſer vollſtändig in A verdichtet iſt, ſo iſt das Gewicht dieſes Waſſers = Q—P; das Gewicht der gebildeten Kohlenſäure ergiebt ſich natürlich aus der Gewichtszunahme von B und C, es iſt alſo = Q'—P'.

Iſt der Verſuch gut ausgeführt, ſo findet man, daß 1 Gr. Oxalſäure liefert:

Q—P = 0,429 Gr. Waſſer.
Q'—P' = 0,698 Gr. Kohlenſäure.

Da nun in 0,429 Gr. Waſſer 0,0476 Waſſerſtoff enthalten iſt und in 0,698 Gr. Kohlenſäure 0,1905 Kohlenſtoff; da ferner die Oxalſäure nur aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſteht, ſo ergiebt ſich für die Zuſammenſetzung von 1 Gr. Oxalſäure folgendes:

Waſſerſtoff	0,0476
Kohlenſtoff	0,1905
Sauerſtoff.	0,7619
	1,0000.

Folglich iſt die procentiſche Zuſammenſetzung:

Waſſerſtoff	4,76
Kohlenſtoff	19,05
Sauerſtoff	76,19
	100,00.

Um nun zu erfahren, nach welchem Zahlenverhältniſſe die Aequivalente jener drei einfachen Körper in der Oxalſäure verbunden ſind, braucht man nur die Zahlen, welche die relative Zuſammenſetzung ausdrücken, durch das chemiſche Aequivalent des bezüglichen Körpers zu dividiren. Wir finden in dieſem Falle:

$$\text{Waſſerſtoff} \ldots\ldots \frac{4{,}76}{12{,}50} = 0{,}381$$
$$\text{Kohlenſtoff} \ldots\ldots \frac{19{,}05}{75{,}00} = 0{,}254$$
$$\text{Sauerſtoff} \ldots\ldots \frac{76{,}19}{100{,}00} = 0{,}762$$

Das Verhältniß zwiſchen den Zahlen

$$0{,}381 : 0{,}254 : 0{,}762$$

iſt aber daſſelbe wie:

$$3 : 2 : 6.$$

Die Formel der kryſtalliſirten Oxalſäure iſt alſo: $C^2H^3O^6$, oder auch ein Vielfaches von dieſer.

Die Formel $C^2H^3O^6$ giebt:

2	Aeq.	Kohlenſtoff	150,00
3	=	Waſſerſtoff	37,50
6	=	Sauerſtoff	600,00.
1	=	kryſtalliſ. Oxalſäure	787,50.

§ 261. Wir haben geſehen, daß die Oxalſäure durch das Trocknen bei einer Temperatur von 100° eine gewiſſe Menge Waſſer verliert. Einen ſolchen Verluſt kann man durch folgenden Verſuch genau beſtimmen. Man nimmt ein Glasrohr von der in Fig. 267 dargeſtellten Form, wägt es, rein und trocken, genau ab und bringt in daſſelbe etwas feinzerriebene Oxalſäure, wobei man indeſſen dafür ſorgt, daß nichts in dem vertikalen Schenkel ab hängen bleibt. Man wägt den Apparat dann

Fig. 267.

wieder. Wir wollen annehmen, die Gewichtszunahme, alſo das Gewicht der in den Apparat gebrachten Oxalſäure, betrüge 1,000 Gr. Man ſetzt nun den Apparat abcd an ſeinem Ende d mit einem Aſpirator in Verbindung (Fig. 268) und an ſeinem Ende a mit einem Uförmigen Rohr, gefüllt mit ſchwefelſäurehaltigem Bimſtein. Der Apparat abcd wird in einen kleinen Keſſel mit kochendem Waſſer geſtellt, falls man eine Subſtanz bei 100° trocknen will; ſoll ſie bis 110° erhitzt werden, ſo wählt man ſtatt des reinen Waſſers eine geſättigte Kochſalzlöſung; will man aber bis 300° erhitzen, ſo nimmt man ein Oelbad. Ein eingeſenktes Queckſilberthermometer giebt ſtets die Temperatur des Bades an,

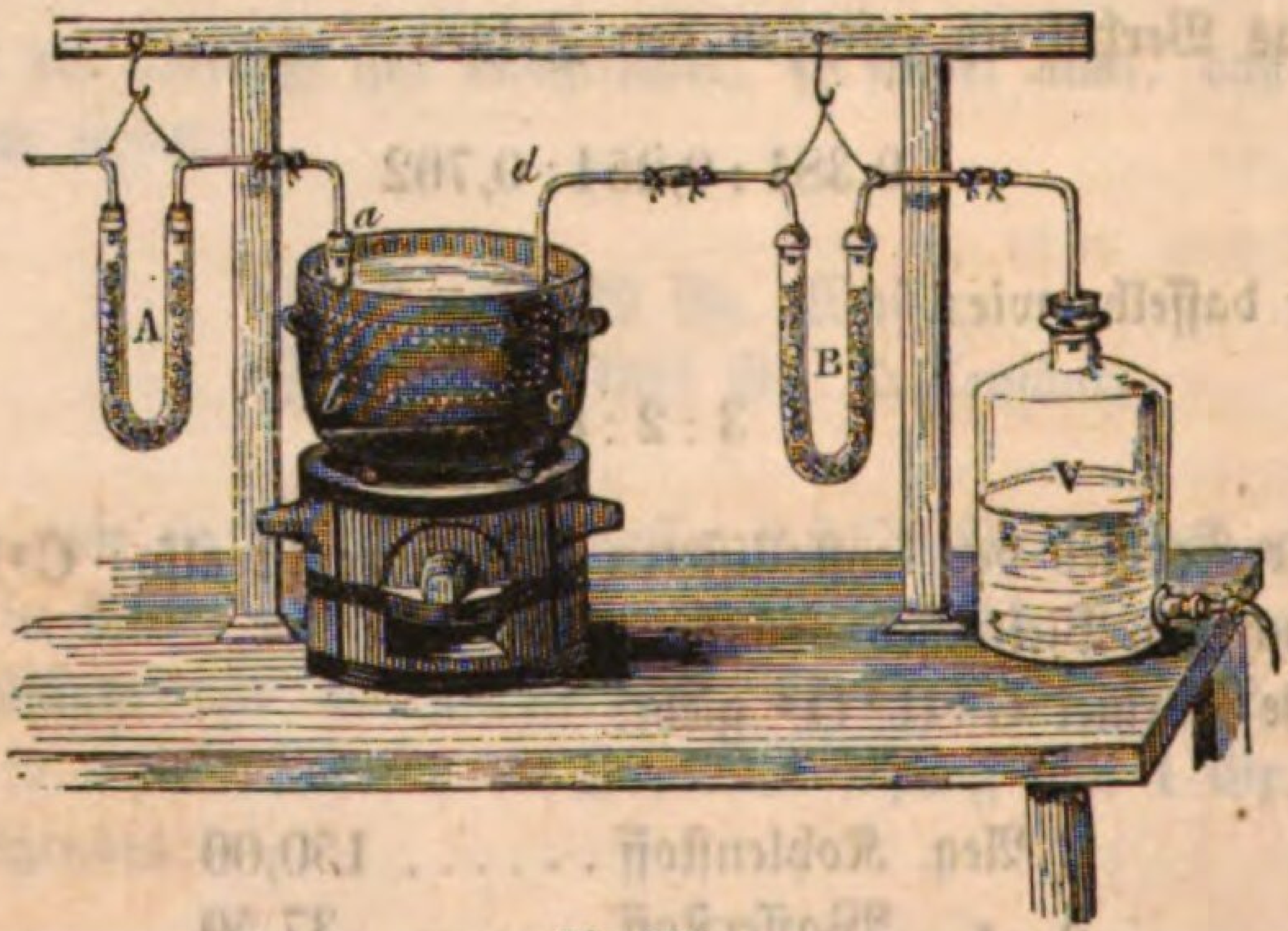


Fig. 268.

die man dann bei zweckmäßiger Leitung des Feuers leicht ſtationär erhalten kann. In dem vorliegenden Falle reicht die Temperatur des kochenden Waſſers aus.

Wenn man das Waſſer aus dem Aſpirator abfließen läßt, ſo wird die äußere Luft durch den Apparat eingeſogen; im Rohr A wird ſie durch die Schwefelſäure völlig getrocknet; ſie ſtreicht nun über die erhitzte Subſtanz, die ihr Waſſer an ſie abgiebt. Iſt der Aſpirator entleert, ſo wägt man das wohl abgetrocknete und abgeriebene Rohr abcd wieder genau. Die Gewichtsdifferenz des gefüllten Rohrs vor und nach dem Trocknen ergiebt die Menge des verlorenen Waſſers. Um ſich aber zu überzeugen, ob die ſo getrocknete Subſtanz bei fortgeſetztem Trocknen bei 100° nicht noch

mehr Waſſer abgiebt, füllt man den Aſpirator wieder mit Waſſer, ſtellt das Rohr abcd wieder wie das erſte Mal in das Waſſerbad und läßt dann die Flaſche des Aſpirators noch einmal auslaufen, worauf man das Rohr abcd wiederum wägt; findet man daſſelbe Gewicht wieder, wie bei der erſten Wägung, ſo iſt dies ein Beweis, daß die Subſtanz alles Waſſer abgegeben hat, was ſie bei der angewandten Temperatur verlieren kann; hätte aber beim zweiten Trocknen noch ein Gewichtsverluſt ſtatt gefunden, ſo müßte man die Subſtanz nochmals wie vorher behandeln, bis zwei aufeinander folgende Wägungen daſſelbe Gewicht ergeben.

Durch dies Trocknen verliert 1 Gr. kryſtalliſirte Oxalſäure 0,286 Gr. Dieſer Verluſt entſpricht 2 Aequiv. Waſſer. Man hat nämlich:

2	Aeq.	Kohlenſtoff	150,00	
1	=	Waſſerſtoff	12,50	
4	=	Sauerſtoff	400,00	
1	=	getrocknete Oxalſ.	562,50	71,43
2	=	Waſſer	225,00	28,57
1	=	kryſtalliſirte Oxalſ.	787,50	100,00.

Die Formel der getrockneten Säure iſt demnach C^2HO^4. Da in dieſer getrockneten Säure 1 Aeq. Waſſer durch 1 Aeq. einer Baſis erſetzt werden kann, ſo läßt ſich obige Formel auch ſchreiben $C^2O^3 + HO$.

Miſcht man zu einer Auflöſung eines neutralen oxalſauren Salzes aufgelöſtes ſalpeterſaures Bleioxyd, ſo erhält man einen weißen Niederſchlag von oxalſaurem Bleioxyd, welches der Formel $PbO + C^2O^3$ entſprechend zuſammengeſetzt iſt, was die Analyſe dieſes Salzes direkt ergiebt:

Zuerſt beſtimmt man die darin enthaltene Menge von Bleioxyd, indem man ein beſtimmtes Gewicht des oxalſauren Bleioxyds in einem Platintiegel über der Weingeiſtlampe glüht. Dabei zerſetzt ſich das oxalſaure Bleioxyd; der Rückſtand iſt Bleioxyd. 1 Gramm oxalſaures Bleioxyd giebt 0,742 Gramm Bleioxyd.

Es wird dann 1 Gr. oxalſaures Bleioxyd mit Kupferoxyd

verbrannt, wie wir dies oben (§ 260) angegeben haben. Man erhält bei dieſer Verbrennung kein Waſſer, ſondern nur 0,315 Gr. Kohlenſäure, welche 0,086 Kohlenſtoff entſpricht. Demnach enthält 1 Gr. oxalſaures Bleioxyd:

Kohlenſtoff	0,086
Sauerſtoff	0,172
Bleioxyd	0,742
	1,000.

Hieraus berechnen wir folgende Zuſammenſetzung:

2 Aeq.	Kohlenſtoff	150,0	8,60
3 „	Sauerſtoff	300,0	17,19
1 „	Bleioxyd	1394,5	74,21
1 „	oxalſaures Bleioxyd	1844,5	100,00.

Das Reſultat dieſer Verſuche iſt, daß die Oxalſäure in ihren neutralen Salzen die Formel C^2O^3 hat, daß die aus einer wäſſrigen Löſung kryſtalliſirte Säure der Formel $C^2O^3 + 3HO$ entſpricht, und die bei 100° getrocknete Säure $C^2O^3 + HO$ iſt.

Rückblick auf die Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Sauerſtoff. — Aequivalent des Kohlenſtoffs.

§ 262. Die drei betrachteten Sauerſtoffverbindungen des Kohlenſtoffs zeigen folgende Zuſammenſetzungen:

Kohlenoxyd	Kohlenſtoff	42,86
	Sauerſtoff	57,14
		100,00.

Kohlenſäure	Kohlenſtoff	27,27
	Sauerſtoff	72,73
		100,00.

Oxalſäure	Kohlenſtoff	33,33
	Sauerſtoff	66,67
		100,00.

Berechnet man die Zuſammenſetzung dieſer Subſtanzen auf eine gleiche Menge, 100, Kohlenſtoff, ſo findet man:

Kohlenoxyd	Kohlenſtoff	100,0
	Sauerſtoff	133,3
		233,3.

Kohlenſäure	Kohlenſtoff	100,0
	Sauerſtoff	266,7
		366,7.

Oxalſäure	Kohlenſtoff	100,0
	Sauerſtoff	200,0
		300,0.

Die Sauerſtoffmengen, welche hier mit einer und derſelben Menge von Kohlenſtoff in den 3 Verbindungen verbunden ſind, verhalten ſich zu einander, wie die Zahlen 1 : 2 : $\frac{3}{2}$.

Die möglichſt einfachen Formeln, welche ſich danach für dieſe Verbindungen ergeben, ſind:

Kohlenoxyd	CO	Aequivalent	= 175,0
Kohlenſäure	CO^2	"	= 275,0
Oxalſäure	$CO^{3/2}$	"	= 225,0.

Die Oxalſäure iſt nun eine kräftige Säure, welche die Baſen vollſtändig ſättigt; ſie giebt Salze, die ſich gegen Lakmuspapier völlig neutral verhalten und waſſerfrei erhalten werden können. Die Analyſe dieſer Salze hat gezeigt, daß 1 Aeq. Baſis (z. B. 1394,5 Gewichtsth. Bleioxyd) ſich mit 450 Gewichtsth. Oxalſäure verbindet; wir müſſen alſo die Zahl 450 als Aequivalent der Oxalſäure annehmen. Dieſe Zahl iſt aber gerade das Doppelte von der, die ſich aus der Formel $CO^{3/2}$ berechnet. Folglich iſt die wirkliche Formel dieſer Säure C^2O^3.

Die Kohlenſäure iſt eine ſchwache Säure, welche die Baſen nur unvollſtändig neutraliſirt. Mit den ſtärkſten Baſen, wie mit Kali und Natron bildet die Kohlenſäure mehrere Salze, ſo daß man in Zweifel ſein kann, welches von dieſen als das neutrale zu betrachten ſein möchte. Mit weniger ſtarken Baſen, wie mit Baryt, Strontian, Kalk und mit den Oxyden der ſchweren Metalle bildet die Kohlenſäure nur eine Reihe von Salzen. Dieſe letzteren werden nun am allgemeinſten als die neutralen Salze betrachtet. Analyſiren wir eins dieſer Salze, ſo finden wir, daß ſich mit 1 Aeq. Baſis ein Gewicht von 275 Kohlenſäure verbindet; nehmen wir dieſe Zahl als Aequivalent der Kohlenſäure an, ſo muß aber ihre Formel CO^2 ſein.

Was das Kohlenoxyd betrifft, ſo können wir über ſeine wirkliche Formel nicht entſcheiden, weil dieſer Körper ſich höchſt indifferent zeigt, und keine ſcharf beſtimmten Zerſetzungserſcheinungen darbietet; wir werden CO dafür annehmen; indeſſen dürfte man mit demſelben Rechte C^2O^2 ſchreiben.

Wenn man einmal die Formeln für die Sauerſtoffverbindungen des Kohlenſtoffs feſtgeſtellt hat, ſo muß ſich das Aequivalent des Kohlenſtoffs unmittelbar ergeben, wozu es nur einer der drei Proportionen bedarf:

$$\left.\begin{aligned} 57{,}14 : 42{,}86 &= 100 : x \\ 72{,}73 : 27{,}27 &= 200 : x \\ 66{,}67 : 33{,}33 &= 300 : 2x \end{aligned}\right\} \text{ woraus } x = 75{,}00$$

§ 263. Wir haben gefunden, daß 1 Vol. Kohlenoxydgas ½ Vol. Sauerſtoffgas und daß 1 Vol. Kohlenſäuregas 1 Vol. Sauerſtoff enthält.

Wir können nicht ſagen, was für ein Volum von Kohlenſtoffdampf in 1 Vol. Kohlenoxydgas oder in 1 Vol. Kohlenſäuregas enthalten iſt, weil es bisher nicht gelungen iſt, den Kohlenſtoff in Gasform zu erhalten. Nichts deſtoweniger läßt ſich wohl annehmen, daß eine Verflüchtigung dieſes Körpers bei einer hinlänglich hohen Temperatur möglich iſt.

Wenn die früher (§ 121) ausgeſprochenen Geſetze vollkommen bewieſen wären, ſo müßte es in den meiſten Fällen möglich ſein, mittelſt dieſer Geſetze, wenn das Volum eines binär zuſammengeſetzten Gaſes und das Gasvolum des einen Beſtandtheiles in ihm bekannt ſind, daraus das Gasvolum des zweiten Beſtandtheiles direkt zu finden, ohne deſſen Beſtimmung durch den direkten Verſuch und ſelbſt ohne deſſen Dampfdichte hiezu nöthig zu haben. Dieſer Fall wird ſich hauptſächlich da darbieten, wo die beiden Beſtandtheile zu verſchiedenen gasförmigen Verbindungen zuſammentreten. Wir wollen dieſe Geſetze als gültig annehmen und ſie auf die Zuſammenſetzung des Kohlenoxydes und der Kohlenſäure anwenden.

1 Vol. Kohlenoxydgas, worin ½ Vol. Sauerſtoff enthalten iſt, muß nach obigen Geſetzen entweder ½ Vol. Kohlenſtoffdampf ohne Condenſation enthalten, oder 1 Vol. Kohlenſtoffdampf mit Condenſation um ½ Vol., ſo daß in letzterem Falle ½ Vol. Sauerſtoff bei der Verbindung mit 1 Vol. Kohlenſtoffdampf 1 Vol. Kohlenoxydgas bilden muß.

1 Vol. Kohlenſäure, welches 1 Vol. Sauerſtoff enthält, muß ½ Vol. Kohlenſtoffdampf enthalten, und die Condenſation beträgt in dieſem Falle auch ½ Vol.

Wenn man aber von dem Gewichte eines Volums Kohlenſäuregas 1,5290
das Gewicht eines Volums Sauerſtoff abzieht 1,1056
ſo bleibt als Gewicht von ½ Vol. Kohlenſtoffgas . . . . 0,4234.

Die Dichtigkeit des Kohlenſtoffgaſes iſt alſo 0,8468.

Es iſt nun klar, daß von den beiden oben aufgeſtellten Zuſammenſetzungsweiſen des Kohlenoxydgaſes nur die erſte möglich iſt; denn nur ſie liefert mit der aus der Zuſammenſetzung der Kohlenſäure abgeleiteten Dichtigkeit des Kohlenſtoffdampfes die für die Dichtigkeit des Kohlenoxydgaſes gefundene Zahl 0,967. Es iſt nämlich:

½ Vol. Kohlenſtoffdampf ...	0,4234
½ Vol Sauerſtoff	0,5528
	0,9762.

Die Zahl 0,8468 für die Dampfdichte des Kohlenſtoffs kann indeſſen nur als ein Annäherungswerth für dieſelbe betrachtet werden, weil ſie aus der Dichtigkeit des Kohlenſäuregaſes abgeleitet iſt, die bei gewöhnlichen Druck- und Temperatur-Verhältniſſen viel zu groß gefunden wird. Wir erhalten einen ſchon genauern Werth, wenn wir von der Zuſammenſetzung ausgehen, welche die ſynthetiſche Analyſe, geſtützt auf die durch Wägung gefundenen Zahlen, für die Kohlenſäure ergiebt und dann nur die beobachtete Dichtigkeit des Sauerſtoffgaſes in Betracht ziehen; wir ſtellen hiezu die Proportion auf:

$$72{,}73 : 27{,}27 = 1{,}1056 : x/2$$

woraus $x = 0.8290$.

Nach der Atomentheorie nimmt man an, daß die Kohlenſäure aus 1 At. Kohlenſtoff und 2 At. Sauerſtoff beſteht. Die atomiſtiſchen Formeln für die Sauerſtoffverbindungen des Kohlenſtoffs ſind alſo dieſelben, wie die nach Aequivalenten, und das Atomgewicht des Kohlenſtoffs iſt 75,00.

Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Waſſerſtoff.

§ 264 Die Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Waſſer-

ſtoff ſind ſehr zahlreich. Zwei von ihnen ſind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die andern ſind flüſſig oder feſt. Wir werden hier nur die beiden gasförmigen Verbindungen nach ihren hauptſächlichen Eigenſchaften betrachten, mit den anderen werden wir uns erſt beim Studium der organiſchen Verbindungen beſchäftigen.

Sumpfgas. C^2H^4.

§ 265. Dies Kohlenwaſſerſtoffgas im Minimum der Kohle führt den Namen Sumpfgas, weil es ſich aus dem Schlamme ſtehender Waſſer, in denen organiſche Subſtanzen verweſen, ſehr reichlich entwickelt. Rührt man ſolchen Schlamm mit einem Stocke etwas auf, ſo ſieht man Gasblaſen durch das Waſſer aufſteigen, die man leicht auffangen kann, wenn man eine mit Waſſer gefüllte offene Flaſche (Fig. 269) über einer ſolchen Stelle im Waſſer umſtürzt; um das Eintreten des Gaſes zu erleichtern, ſteckt man einen Trichter in die Oeffnung der Flaſche. Das ſo erhaltene Gas iſt aber nicht rein, ſondern es enthält auch Stickgas und Kohlenſäure.

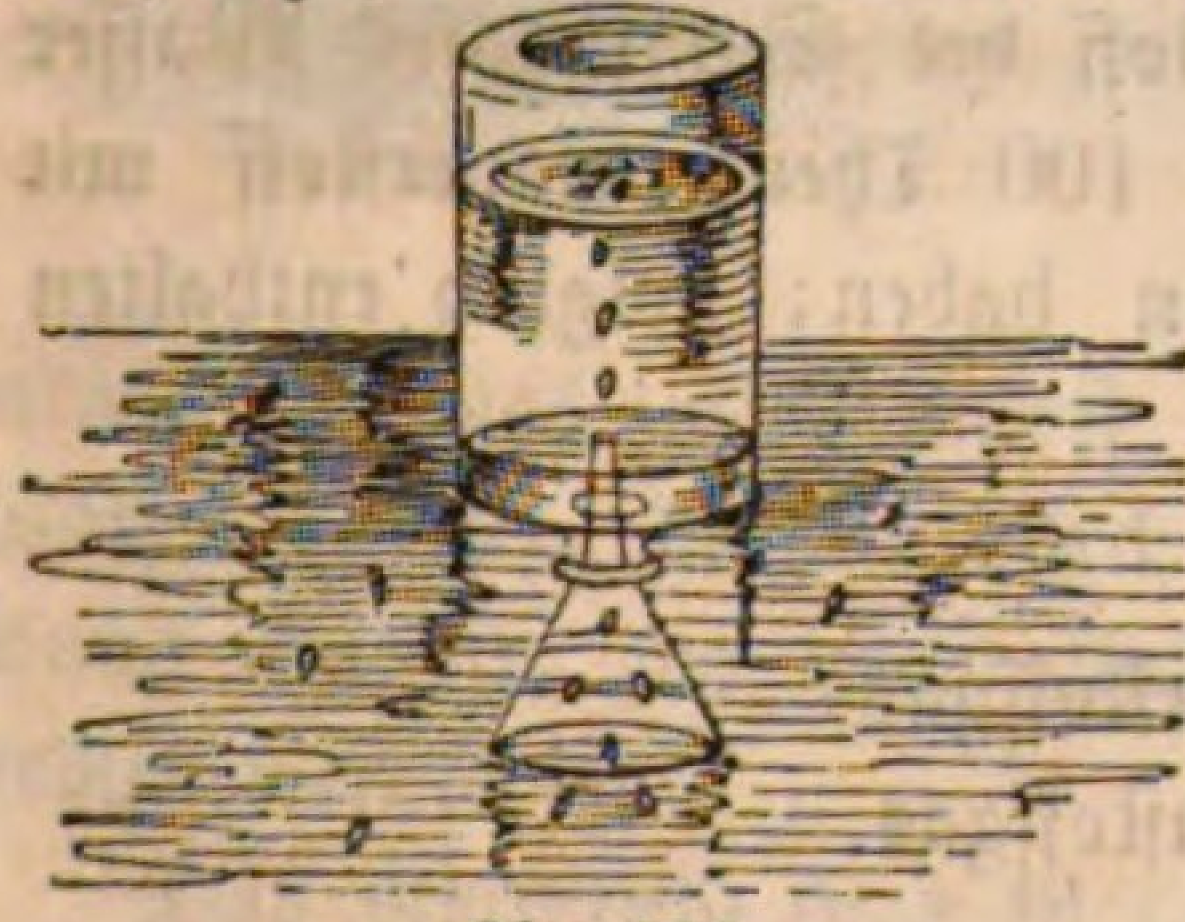


Fig. 269.

Im reinen Zuſtande erhält man dies Sumpfgas durch Erhitzen des eſſigſauren Natron mit einer ſtarken Baſis, wie Kali oder Kalk, in einer kleinen Retorte. Gewöhnlich wendet man ein Gemiſch der beiden letzteren Baſen an; man löſt nämlich das Kali in wenig Waſſer auf und ſetzt ſoviel Kalkpulver hinzu, daß das Ganze einen Teig bildet. Wir können erſt ſpäter die Zerſetzung aus einander ſetzen, wodurch hier das Sumpfgas gebildet wird.

Dies Gas iſt farblos und geruchlos. Seine Dichtigkeit iſt 0,5590. Es verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme; die Reſultate der Verbrennung ſind Waſſer und Kohlenſäure. Im Waſſer löſt es ſich nur ſehr wenig auf.

Die Steinkohlen gewiſſer Gruben entwickeln das Sumpfgas in großer Menge, weshalb es auch den Namen Grubengas führt. Da dies Gas leichter iſt als die Luft, ſo häuft es ſich gern in den oberen Theilen der durch den Abbau gebildeten Räume in den Gruben an; es bilden ſich dabei Gemenge dieſes Gaſes mit atmoſphäriſcher Luft, die angezündet, ähnlich wie Knallgas, mit ſehr heftiger Exploſion verbrennen, wodurch alljährlich eine große Zahl von Arbeitern ums Leben kommt. Dies Gas führt daher auch den Namen: ſchlagende Wetter.

Die Analyſe dieſes Gaſes läßt ſich leicht im Eudiometer ausführen. Angenommen wir hätten in den Apparat 100 Theile Sumpfgas und 300 Theile Sauerſtoffgas gebracht; nach dem Durchſchlagen des Funkens beträgt der Rückſtand noch 200 Theile. Man führt nun eine befeuchtete Kalikugel in das rückſtändige Gas, wodurch die gebildete Kohlenſäure vollſtändig abſorbirt wird; es bleiben nun noch 100 Theile Sauerſtoffgas im Eudiometer zurück. Die 100 Theile der gebildeten und darauf vom Kali abſorbirten Kohlenſäure enthalten 50 Theile Kohlenſtoffdampf und 100 Theile Sauerſtoff. So ſind alſo 100 Theile Sauerſtoff dadurch verſchwunden, daß ſie mit dem Waſſerſtoff des Sumpfgaſes Waſſer bildeten, und zwar müſſen ſich die 100 Theile Sauerſtoff mit 200 Theilen Waſſerſtoffgas verbunden haben; folglich enthalten 100 Theile Sumpfgas:

200 Theile Waſſerſtoffgas
50 Theile Kohlenſtoffgas.

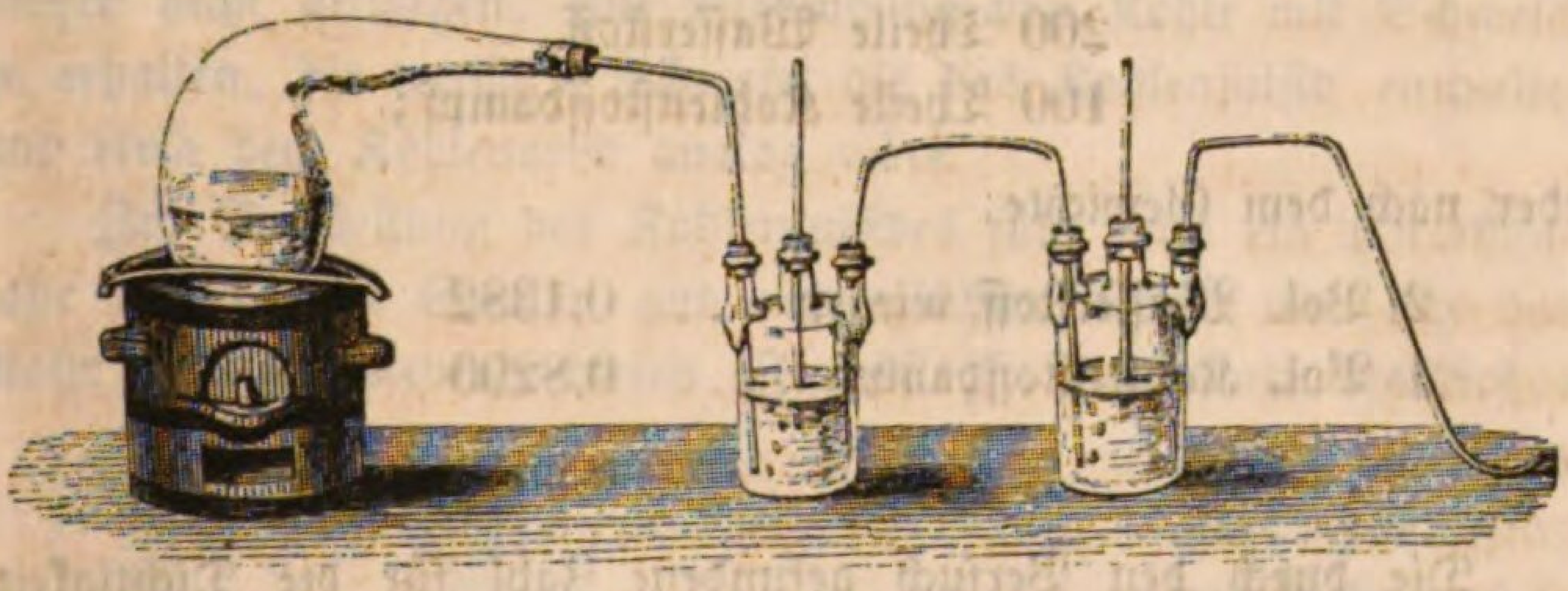
Dieſe Zuſammenſetzung wird durch die Dichtigkeit dieſes Gaſes beſtätigt; nämlich

2 Vol. Waſſerſtoff wiegen	0,1382	25,00
½ „ Kohlenſtoffdampf wiegt . . .	0,4145	75,00
	0,5527	100,00.

Man giebt dem Sumpfgaſe die Formel: $C^2 H^4$.

Oelbildendes Gas. $C^4 H^4$.

§ 266. Man erhält dies Kohlenwaſſerſtoffgas im Maximo der Kohle, wenn man 1 Gewichtsth. Alkohol mit 5 bis 6 Theilen concentrirter Schwefelſäure erhitzt. Die hier ſtatt findende Zerſetzung iſt ſo complicirt, daß wir ſie erſt ſpäter erklären können; die dabei gebildeten gasförmigen Produkte ſind ölbildendes Gas, Kohlenſäure und ſchweflige Säure. Man bringt das Gemenge von Schwefelſäure und Alkohol in eine geräumige Retorte (F. 270), weil es ſich gegen das Ende der Operation ſtark aufbläht. Das



F.g. 270.

entwickelte Gas wird zuerſt durch eine Waſchflaſche mit wenig Waſſer geleitet, darauf durch eine zweite Flaſche, die eine Kalilöſung enthält, wo dann Kohlenſäure und ſchweflige Säure abſorbirt werden.

Das ölbildende Gas iſt farblos. Seine Dichtigkeit iſt 0,9784; an der Luft verbrennt es mit einer leuchtenden Flamme. Beim Hindurchleiten durch ein rothglühendes Porcellanrohr wird es theilweiſe zerſetzt, wobei ſich Kohle an den Wänden abſetzt.

Das ölbildende Gas verbrennt im Chlorgaſe, wobei Chlorwaſſerſtoff gebildet und Kohle abgeſchieden wird. Miſcht man aber beide Gaſe in der Kälte über Waſſer, ſo verbindet ſich das Chlorgas mit dem ölbildenden Gaſe und es entſteht eine ölartige flüchtige Flüſſigkeit, die einen angenehmen ätheriſchen Geruch beſitzt.

Die Analyſe des ölbildenden Gaſes wird ganz ähnlich wie die des Grubengaſes ausgeführt.

Man bringt in das Eudiometer

Oelbildendes Gas	100 Theile
Sauerſtoff	400 Theile

Nach dem Durchſchlagen des elektriſchen Funkens beträgt der Gasrückſtand 300 Theile, wovon Kali 200 Theile Kohlenſäure abſorbirt, die 100 Theile Kohlenſtoffdampf und 200 Theile Sauerſtoffgas enthält. Der Gasrückſtand beſteht in Sauerſtoff; demnach ſind 100 Theile Sauerſtoff verſchwunden, indem ſie ſich mit dem Waſſerſtoff des ölbildenden Gaſes verbanden.

100 Theile ölbildendes Gas enthalten alſo nach dem Volum:

200 Theile Waſſerſtoff
100 Theile Kohlenſtoffdampf;

oder nach dem Gewichte:

2 Vol. Waſſerſtoff wiegen ...	0,1382	14,29
1 Vol. Kohlenſtoffdampf.	0,8290	85,71
	0,9672	100,00.

Die durch den Verſuch gefundene Zahl für die Dichtigkeit des ölbildenden Gaſes 0,9784 nähert ſich ſehr der hier berechneten.

Die für das ölbildende Gas aufgeſtellte Formel iſt $C^4 H^4$.

Das Leuchtgas beſteht hauptſächlich aus Kohlenwaſſerſtoffgaſen; wir werden uns in der organiſchen Chemie damit beſchäftigen.

Verbindung des Kohlenſtoffs mit Schwefel.

Kohlenſulfid. CS^2.

(Schwefelkohlenſtoff.)

§ 268. Schwefel und Kohle gehen, wenn ſie bei gewöhnlichem Luftdruck mit einander erhitzt werden, keine Verbindung

mit einander ein; der Schwefel deſtillirt dann ab, ehe das Gemenge bis zu der zur Verbindung erforderlichen Temperatur erhitzt iſt. Wenn man aber die Kohle in einem Porcellanrohr zum Rothglühen erhitzt und nun Schwefelgas durch das Rohr ſtreichen läßt, ſo verbrennt die Kohle im Schwefelgaſe wie es ſonſt im Sauerſtoffgaſe ſtatt findet. Verbrennt die Kohle im Sauerſtoffgaſe ſo bildet ſich Kohlenſäure CO^2, verbrennt ſie aber im Schwefelgaſe, ſo entſteht Kohlenſulfid CS^2. Nur war bei Verbrennung der Kohle im Sauerſtoffgaſe ein Ueberſchuß von Sauerſtoff erforderlich, um Kohlenſäure zu erhalten, weil ſich bei der überſchüſſigen Kohle, ſtatt der Kohlenſäure Kohlenoxydgas entwickelt; bei der Verbrennung der Kohle im Schwefelgas braucht man die überſchüſſige Kohle nicht zu ſcheuen weil ſich auch dann nur Kohlenſulfid bildet; auch iſt es bisher nicht gelungen, eine Verbindung von Kohle mit Schwefel zu erhalten, die weniger Schwefel als das Kohlenſulfid enthielte, und etwa dem Kohlenoxyd analog wäre.

Zur Darſtellung des Kohlenſulfides füllt man ein Porcellanrohr mit kleinen Stücken gut ausgeglühter Kohle und legt das Rohr in einen Reverberirofen (Fig. 271). Das Ende des Rohrs a wird mit einem Kork verſchloſſen; das Rohr muß ſo weit aus dem Ofen hervorragen, daß der Kork nicht verbrennt. Auf das andere Ende des Rohrs b wird ein gebogener Vorſtoß befeſtigt, deſſen Schnabel nach unten nur eben unter die Oberfläche des Waſſers in der Vorlage taucht. Wenn das Porcellanrohr im vollem Rothglühen iſt, ſo bringt man durch die Oeffnung bei a ein Stück Schwefel in das Rohr, worauf man raſch den Kork wieder aufſteckt. Der Schwefel ſchmilzt und

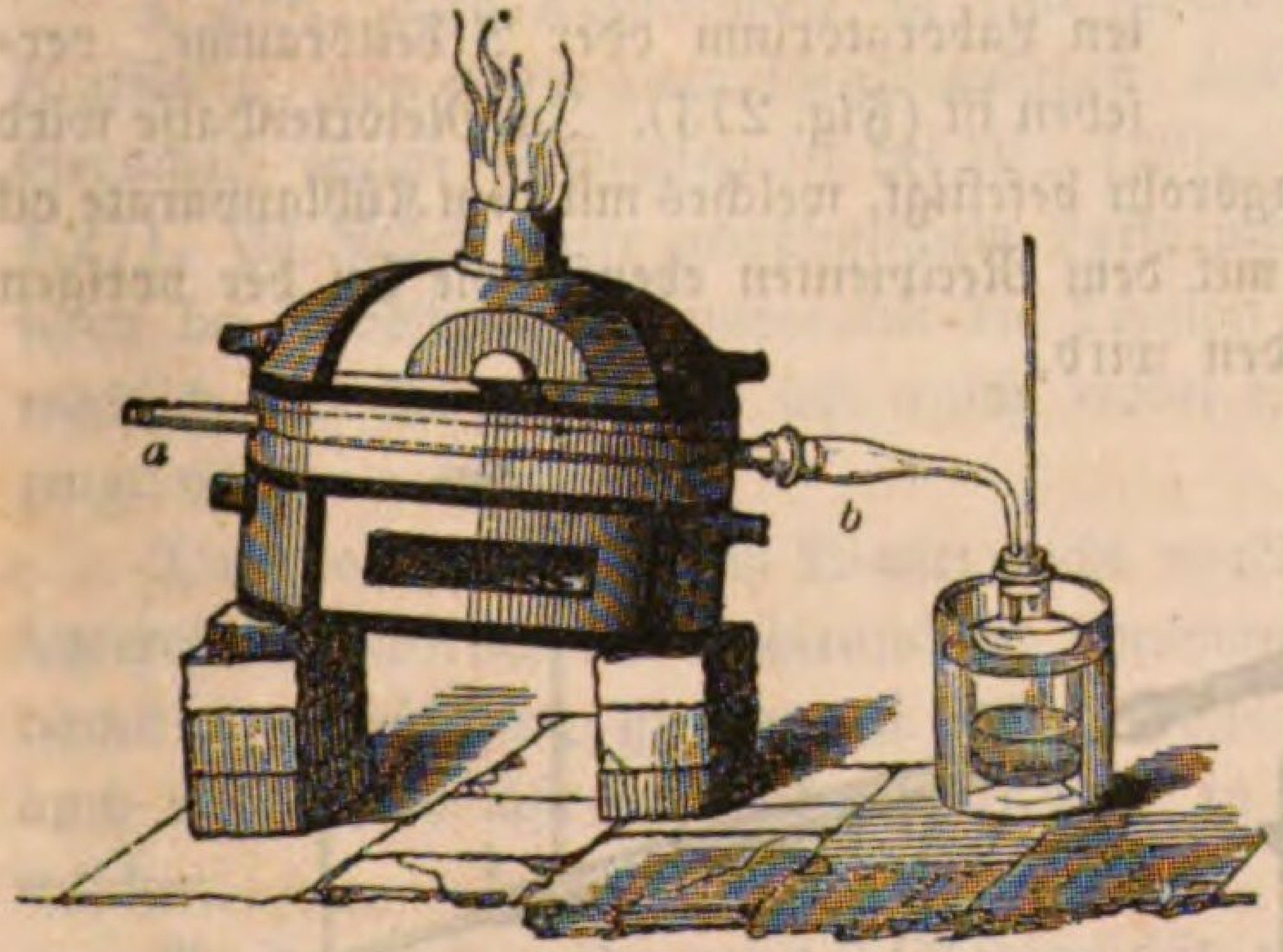


Fig. 271.

fließt, da das Rohr ein wenig von a gegen b geneigt liegt, nach dem ſtärker erhitzten Theile des Rohrs zu, wo er Dampfform annimmt. Der Schwefeldampf ſtreicht nun durch die glühenden Kohlen, wobei ſich Kohlenſulfid bildet, was ſich im Vorſtoß verdichtet und nun in öligen Tropfen im Waſſer der Vorlage zu Boden ſinkt. Sobald die Entwickelung von Dämpfen nachläßt, bringt man wieder ein Stück Schwefel in das Rohr, was man ſo lange fortſetzen kann als noch hinlänglich Kohle im Rohr vorhanden iſt.

Um das Kohlenſulfid in etwas beträchtlicher Menge darzuſtellen, erſetzt man das Porcellanrohr durch eine irdene tubulirte Retorte (Fig. 272). In den Tubulus befeſtigt man ein Porcellanrohr ab, welches nach unten bis faſt auf den Boden der Retorte reicht. Dies Rohr wird mit Thon im Tubulus der Retorte feſtgekittet. Die Retorte wird nun ganz mit Kohlenſtücken gefüllt und in einen Windofen gelegt, der mit einem Aufſatze, dem ſogenannten Laboratorium oder Arbeitsraume, verſehen iſt (Fig. 273). Im Retortenhalſe wird ein weites Ableitungsrohr befeſtigt, welches mit dem Kühlapparate cd umgeben iſt und mit dem Recipienten ebenſo wie bei der vorigen Operation verbunden wird.

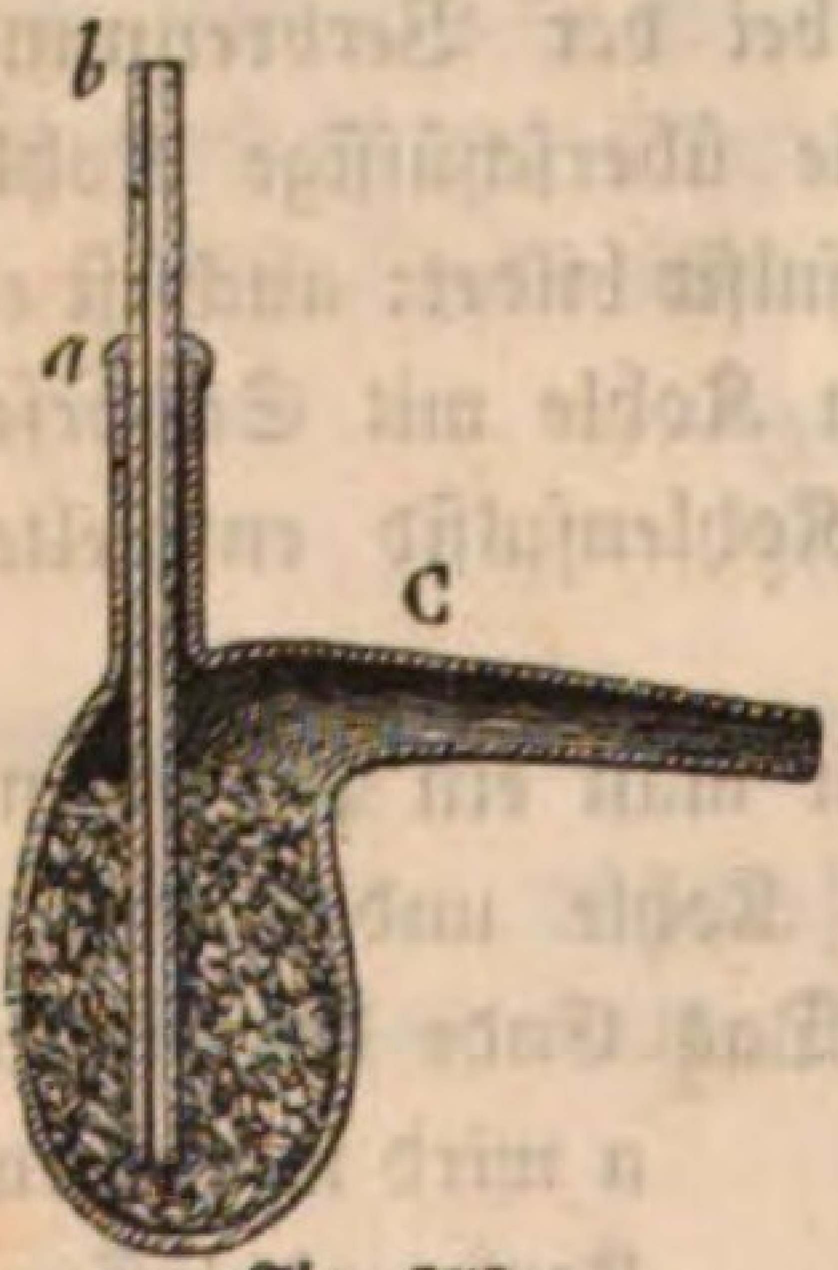


Fig 272.

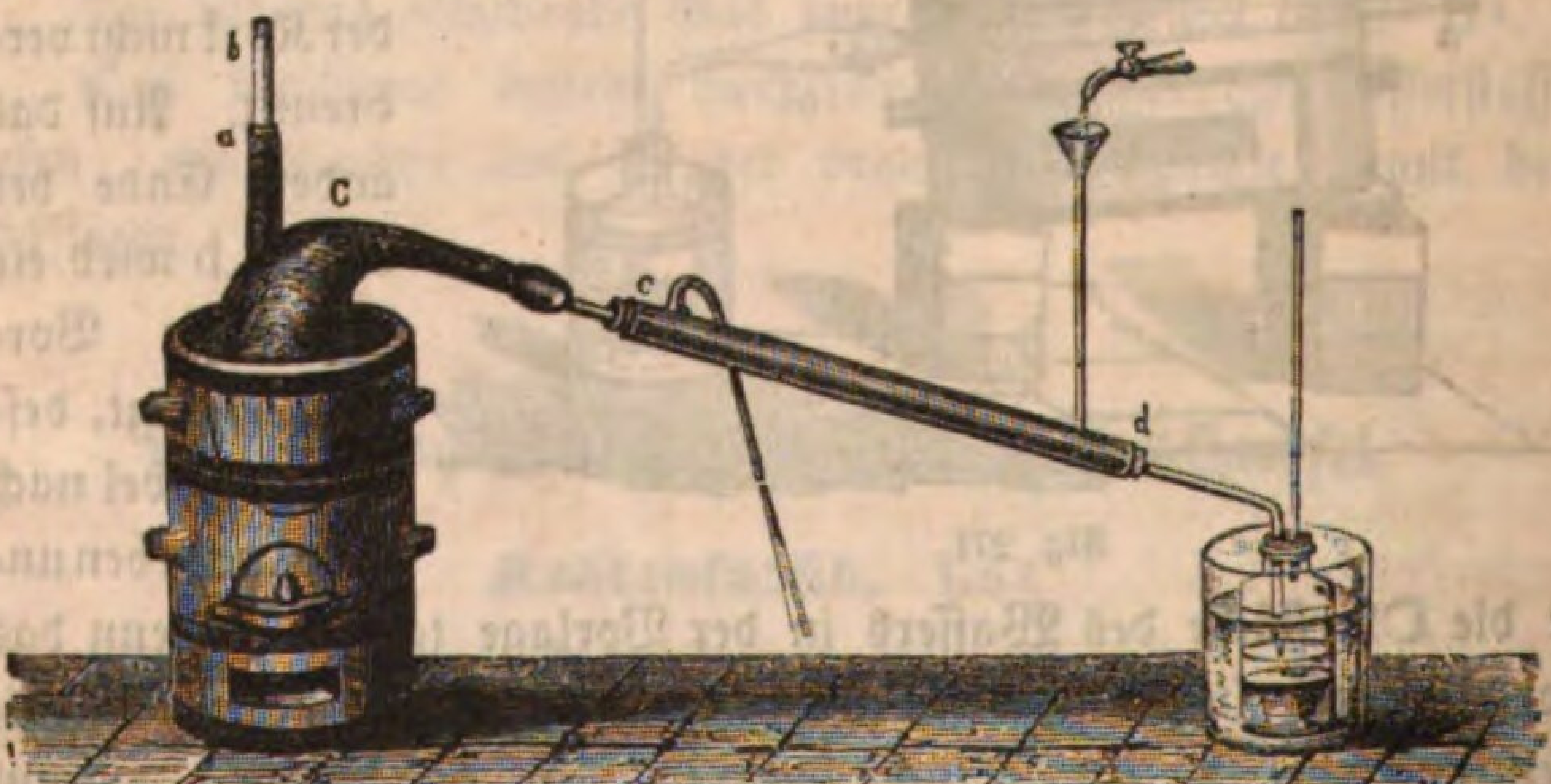


Fig. 273.

Man bringt die Retorte zum lebhaften Rothglühen und trägt dann nach und nach Schwefelſtücke durch das Porcellanrohr ein; nach jedem Eintragen wird die Oeffnung des Rohrs raſch durch einen Korkſtöpſel verſchloſſen. Das in die Retorte herabgefallene Schefelſtück wird gleich in Gas verwandelt, welches, in Berührung mit glühenden Kohlen, ſogleich Kohlenſulfid bildet, was nun im Kühlapparate verdichtet wird und in die Vorlage herabfließt. Mit dieſem Apparate kann man in wenigen Stunden mehrere hundert Gramm Kohlenſulfid darſtellen.

Das in der Vorlage geſammelte Kohlenſulfid bildet unter dem Waſſer eine ölige gelbe Schicht; es iſt ſtets noch durch mehr oder weniger aufgelöſten Schwefel gelb gefärbt. Um es rein zu erhalten, wird es im Waſſerbade aus einer Glasretorte deſtillirt, wo dann der Schwefel zurückbleibt. Das abdeſtillirte farbloſe Kohlenſulfid wird dann einige Zeit mit dem Chlorcalcium in Berührung gelaſſen um es von ſeinem Waſſergehalte zu befreien, worauf es nochmals aus einem völlig trocknem Apparate deſtillirt wird.

§ 268. Das Kohlenſulfid iſt eine farbloſe, ſehr bewegliche Flüſſigkeit, von einem ganz eigenthümlichen, äußerſt unangenehmen Geruche. Seine Dichtigkeit iſt bei 0°: 1,293; dagegen bei 15°: 1,271. Es ſiedet unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 48°, ſo daß ſchon bei gewöhnlicher Temperatur die Tenſion ſeiner Dämpfe beträchlich iſt. Es verdampft ſehr raſch, wobei eine ſtarke Kälte erzeugt wird.

Das Kohlenſulfid iſt im Waſſer nicht merklich löslich, obgleich letzteres den Geruch des Kohlenſulfids annimmt, wenn es länger damit in Berührung geweſen iſt. Mit abſolutem Alkohol, wie auch mit Aether läßt ſich das Kohlenſulfid in allen Verhältniſſen miſchen.

An der Luft verbrennt das Kohlenſulfid mit blauer Flamme, unter Bildung von Kohlenſäure und monothioniger Säure.

Das Kohlenſulfid löſt Schwefel und Phosphor in großer Menge auf; überläßt man dieſe Auflöſungen der langſamern Verdunſtung, ſo ſetzen ſich Schwefel und Phosphor in regelmäßigen

Kryſtallen ab, und zwar der Schwefel in Oktaëdern des vierten Syſtems, ähnlich wie er natürlich in den Solfataren vorkommt.

§ 269. Man analyſirt das Kohlenſulfid durch Verwandlung des Kohlenſtoffs in Kohlenſäure und des Schwefels in Schwefelſäure, indem man es nämlich mit Kupferoxyd verbrennt.

Zuerſt wägt man ſehr genau eine gewiſſe Menge der Subſtanz ab; dies muß aber unter ſolchen Verhältniſſen ſtatt finden, daß der Körper trotz ſeiner großen Flüchtigkeit während dem nicht verdunſten kann. Zu dieſem Zwecke macht man ſich eine Glaskugel A (Fig. 274) zwiſchen den beiden ausgezogenen Spitzen a, b. Nachdem man ihr Gewicht beſtimmt hat, wird ſie mit Kohlenſulfid gefüllt, indem man nämlich die eine Spitze a in die Flüſſigkeit taucht und an der anderen Spitze b ſaugt, bis die Kugel faſt ganz gefüllt iſt; man ſchließt dann raſch mit dem Finger die Oeffnung der Spitze b, zieht ſie aus der Flüſſigkeit, und hält dann die Spitze a in den heißeſten Theil einer Weingeiſtflamme, oder noch beſſer man richtet die Spitze der Flamme mit dem Löthrohr darauf, ſo daß dies Ende luftdicht geſchloſſen wird. Eben ſo verfährt man mit dem anderen Ende b, worauf das Kohlenſulfid luftdicht in die Kugel eingeſchloſſen iſt. Man wägt nun wieder und erhält in der Gewichtszunahme direkt die Menge des eingefüllten Kohlenſulfides.

Fig. 274.

Anderſeits hat man ein Glasrohr bereit, welches an ſeinem Ende b in eine Spitze ausgezogen und bei a (Fig. 275) offen iſt; ferner hat man eine paſſende Menge von Kupferoxyd vorher in einem thönernen Tiegel ausgeglüht und in einem abgeſchloſſenen Raume, wo es keine Feuchtigkeit anziehen konnte, vollſtändig erkalten laſſen. Wenn das Rohr ab ſorgfältig gereinigt und ausgetrocknet iſt, ſo macht man mit einer Feile oder mit einem Feuerſtein auf eine der Kugelſpitzen einen Strich; zieht man nun an dieſem Ende, ſo trennt ſich dort die Spitze rein ab und die Kugel iſt nun geöffnet. Man läßt die gefüllte Kugel mit der abgetrennten Spitze in das Verbrennungsrohr fallen und ſchüttet raſch eine 2 bis 3 Decimeter hohe Schicht von Kupferoxyd darüber, worauf man das Rohr mit Bleioxyd oder Bleiglätte völlig ausfüllt; dieſe letztere muß eine wenigſtens 3 Decimeter lange Schicht bilden.

Man legt das Rohr in einen langen Ofen aus Eiſenblech; an die Oeffnung deſſelben bei a befeſtigt man dann die Reihe der

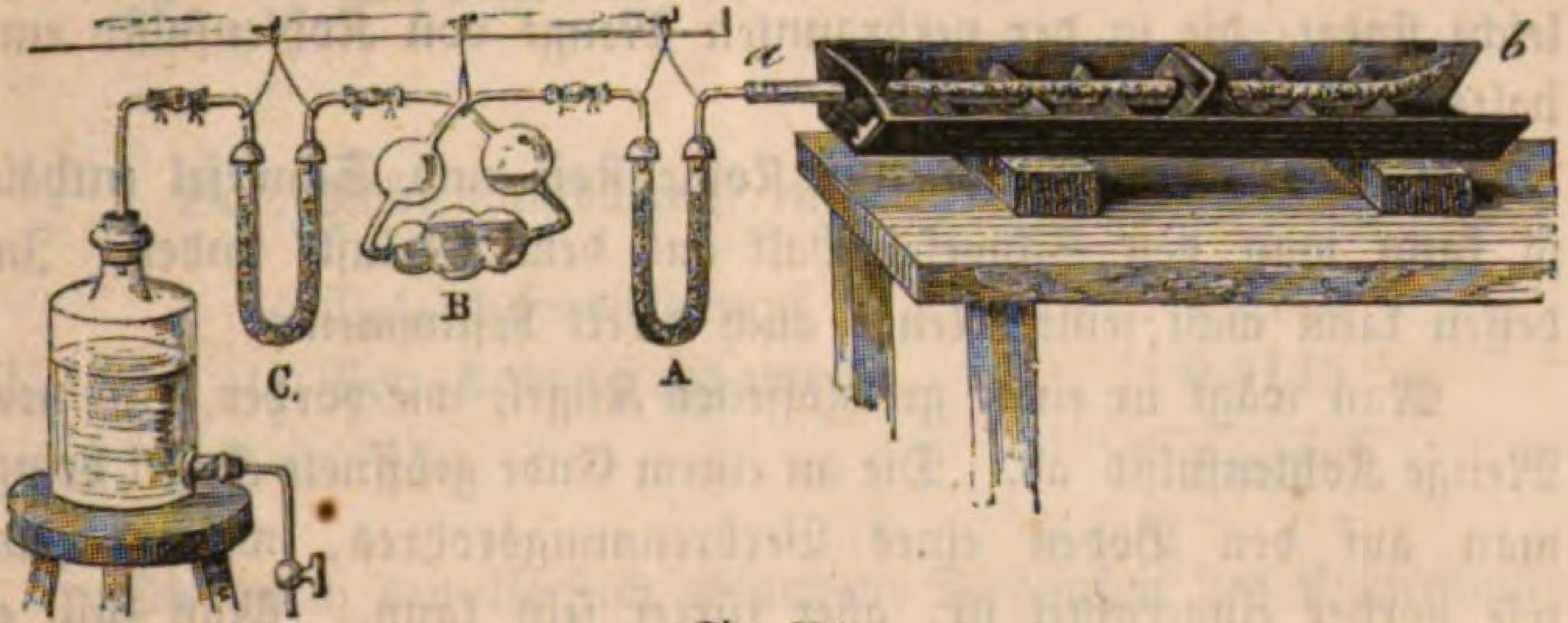


Fig. 275.

Apparate A, B, C, die bereits früher (§ 260) beſchrieben ſind. Das Rohr A mit Bimſtein und Schwefelſänre iſt vorher genau gewogen; ebenſo werden der Kaliapparat B, und das mit Kaliſtückchen gefüllte Rohr C zuſammen genau gewogen.

Iſt der ganze Apparat vorgerichtet, (was in möglichſt kurzer Zeit geſchehen muß, weil ſich ſonſt das in der Kugel enthaltene Kohlenſulfid dampfförmig im Rohr verbreiten und wenigſtens im Anfange der Verbrennung ein Theil der Zerſetzung entgehen würde,) ſo wird raſch der vordere Theil des Rohrs, wo das Bleioxyd liegt, mit glühenden Kohlen erhitzt, worauf man allmählig fortwährend auch die Kupferoxydſchicht zum Glühen bringt. Endlich nähert man vorſichtig der Kugel, worin ſich das Kohlenſulfid befindet, eine Kohle, nm dadurch letzteres langſam aus der Kugel zu verflüchtigen. Der Dampf ſtreicht nun über das glühende Kupferoxyd, wodurch er verbrannt wird; hiebei wird der Kohlenſtoff zu Kohlenſäure und der Schwefel zu ſchwefliger Säure, die theils mit dem Kupferoxyd baſiſch ſchwefelſaures Kupferoxydul bildet, theils erſt vom Bleioxyde abſorbirt wird. So gelangt nur die Kohlenſäure in die Röhren B und C.

Wenn dann alle Gasentwickelung aufgehört hat, ſo beendigt man den Verſuch, wie wir es ſchon oben (§ 260) angegeben haben.

Wägt man nun das Rohr A ſo zeigt ſich keine oder doch gar keine weſentliche Gewichtszunahme, woraus ſich ergiebt, daß die Subſtanz keinen Waſſerſtoff enthält.

Die Geſammtzunahme der Röhren B und C ergiebt das Gewicht der Kohlenſäure, woraus man die Menge des Kohlenſtoffs leicht findet, die in der verbrannten Menge von Kohlenſulfid enthalten war.

Da das Kohlenſulfid nur Kohlenſtoff und Schwefel enthält, ſo kann man den Schwefelgehalt aus dem Verluſte finden. Indeſſen kann man ſeine Menge auch direkt beſtimmen:

Man wägt in einer geſchloſſenen Kugel, wie vorher, eine neue Menge Kohlenſulfid ab. Die an einem Ende geöffnete Kugel bringt man auf den Boden eines Verbrennungsrohres, welches ganz wie vorher eingerichtet iſt, aber kürzer ſein kann. Man füllt es ganz mit einem Gemenge von Kupferoxyd und kohlenſaurem Natron; das offne Ende des Rohrs wird mittelſt eines durchbohrten Korks unvollkommen verſchloſſen. Hat man dann die Miſchung im Rohr von vorn nach hinten zu allmählig zum Dunkelrothglühen erhitzt, ſo treibt man nach und nach durch Näherung einer Kohle das Kohlenſulfid aus der Kugel. Dieſe Dämpfe werden dann verbrannt, die Kohlenſäure entweicht; der Schwefel wird zu Schwefelſäure oxydirt und verbindet ſich mit dem Natron.

Wenn die Operation beendigt und das Rohr vollſtändig erkaltet iſt, ſo leert man den Inhalt des Rohrs in eine Schale aus, ſpült das Rohr mehrmals mit warmen Waſſer aus, was man ohne etwas zu verlieren in die Schale fließen läßt. Man digerirt dann die geglühte Maſſe einige Zeit mit dem Waſſer, von dem nun das überſchüſſige kohlenſaure Natron nebſt dem ſchwefelſauren Natron gelöſt wird. Man filtrirt die Löſung, wäſcht den Rückſtand mit heißem Waſſer völlig aus, fügt dann zu dem Filtrate ſo lange Chlorwaſſerſtoffſäure hinzu, bis es ſtark ſauer reagirt und ſetzt nun eine Auflöſung vdn Chlorbaryum hinzu, wodurch alle Schwefelſäure als ſchwefelſaurer Baryt gefällt wird. Dieſer wird abfiltrirt, gewaſchen, geglüht und gewogen. Aus ſeinem Gewichte ergiebt ſich leicht die Menge des im Kohlenſulfid enthaltenen Schwefels.

Stellt man die Reſultate aus beiden Analyſen zuſammen, ſo zeigt ſich, daß die analyſirte Subſtanz nur Schwefel und Kohlenſtoff enthält, und zwar in folgendem Verhältniſſe:

1	Aeq. Kohlenſtoff	75,0		15,79
2	= Schwefel	400,0		84,21
		475,0		100,00.

1 Vol: Kohlenſulfiddampf enthält:

⅓ Vol. Schwefeldampf	2,2180
½ Vol. Kohlenſtoffdampf	0,4145
	2,6325.

Die durch den Verſuch gefundene Dichtigkeit des Kohlenſulfid-dampfes iſt 2,67.

Das Verhältniß der Aequivalente iſt beim Kohlenſulfid daſſelbe, wie bei der Kohlenſäure. Ebenſo wie ſich die Kohlenſäure mit den Metalloxyden, die der Formel RO entſprechen, verbindet und mit ihnen kohlenſaure Salze

$$(CO^2 + RO)$$

bildet, ebenſo bildet das Kohlenſulfid mit den Schwefelmetallen, welche der Formel RS entſprechen, wirkliche Schwefelſalze

$$(CS^2 + RS),$$

welche oft mit den entſprechenden Sauerſtoffſalzen ($CO^2 + RO$) iſomorph ſind.

Man hat deshalb mit Recht den Schwefelkohlenſtoff, als eine Säure, zu den Sulfiden geſtellt, auch wohl Schwefelkohlenſäure genannt; die Verbindungen des Kohlenſulfides mit den Einfach-Schwefelmetallen heißen Sulfocarbonate (ſchwefelkohlenſaure Salze).

Kohlenſtickſtoff oder Cyan. C^2N oder Cy.

§ 270. Kohlenſtoff und Stickſtoff bilden eine ſehr wichtige Verbinduug, das Cyan, deſſen vollſtändiges Studium wir zwar

beſſer der Betrachtung der aus dem Thierreiche ſtammenden Produkte einreihen, was wir aber hier doch nicht ganz übergehen können, da ſeine Verbindungen mit den Metallen mit den entſprechenden Chlorverbindungen der Metalle eine völlige Analogie zeigen, und jene außerdem oft als Reagentien angewandt werden, um die Auflöſungen der Metalle zu charakteriſiren nnd von einander zu unterſcheiden. Wir wollen deshalb hier nur die Haupteigenſchaften des Cyans und der Waſſerſtoff-Verbindung des Cyans, der Cyanwaſſerſtoffſäure, betrachten, welche letztere vollſtändig der Chlorwaſſerſtoffſäure entſpricht.

Kohlenſtoff und Stickſtoff verbinden ſich nicht direkt mit einander. Erhitzt man aber in einem Porcellanrohr ein Gemenge von kohlenſaurem Kali mit Kohle und leitet dann durch daſſelbe einen Strom von Stickgas, ſo entwickelt ſich Kohlenoxydgas, und im Rückſtande findet man, wenn man ihn in Waſſer auflöſt, eine beträchtliche Menge von Cyankalium, was hiebei gebildet iſt.

Im großen wird das Cyankalium in Fabriken durch Glühen eines Gemenges von kohlenſaurem Kali mit kohligen Subſtanzen, die man durch unvollſtändige Verkohlung thieriſcher Subſtanzen, z. B. der Abfälle von Fleiſch, Leder, Horn und Knochen erhält, in eiſernen Gefäßen dargeſtellt. Dieſe Bereitungsweiſe werden wir beim Cyankalium näher betrachten.

Gießt man in eine concentrirte heiße Auflöſung von Cyankalium eine heiße Löſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, ſo ſcheidet ſich beim Erkalten der Flüſſigkeit kryſtalliſirtes Queckſilbercyanid aus, was ſich durch Umkryſtalliſiren reinigen läßt.

Um das Cyan darzuſtellen, erhitzt man Queckſilbercyanid in einer kleinen Retorte oder in einem ziemlich ſtarken, an einem Ende geſchloſſenen Glasrohr ein; in die Mündung der Retorte oder des Rohrs befeſtigtes Ableitungsrohr leitet das Gas unter eine durch Waſſer oder beſſer durch Queckſilber abgeſperrte Glocke (Fig. 276). Das Queckſilbercyanid zerſetzt ſich in Cyan, was gasförmig frei wird, und in metalliſches Queckſilber, was ſich in Tröpfchen an der Wölbung der Retorte anſammelt. Wenn man bis zu dem Augenblicke erhitzt, wo alle Gasentwickelung aufhört, ſo zeigt ſich, daß die Zerſetzung des Ganzen nicht der eben angege-

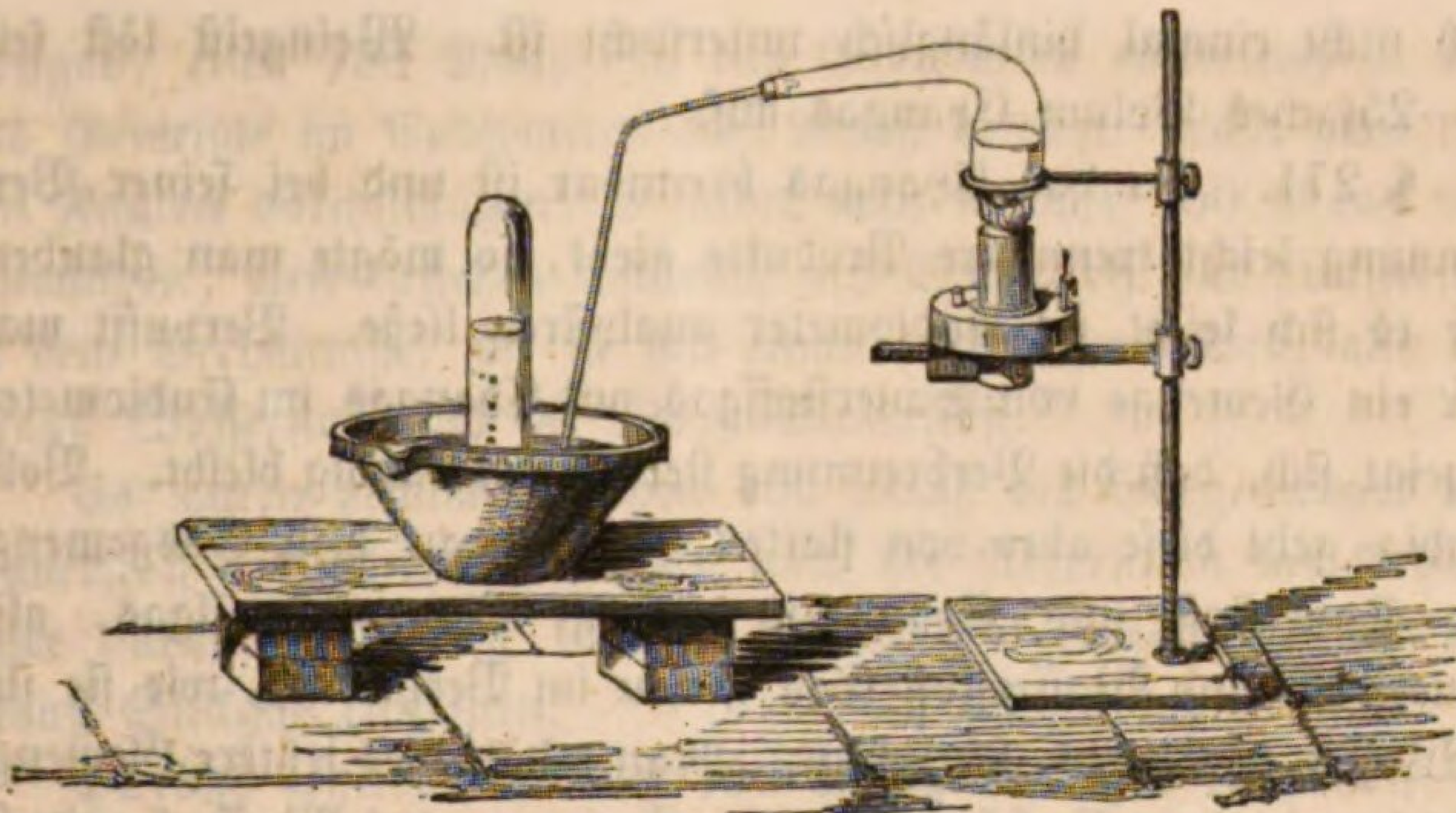


Fig. 276.

benen einfachen Art iſt; es bleibt nämlich eine braune Subſtanz zurück, die ganz ebenſo zuſammengeſetzt iſt, wie das Cyan, die man deshalb Paracyan genannt hat. Je nach der Art, wie das Cyanquecksilber erhitzt wurde, fällt die Menge des in dieſen feſten Zuſtand übergegangenen Cyans im Verhältniß zu dem gasförmig entwickelten Cyan verſchieden aus, ſeine Bildung aber gänzlich zu vermeiden iſt bisher nicht gelungen.

Das Cyan iſt ein farbloſes Gas, von einem eigenthümlichen Geruche der an Kirſchwaſſer erinnert. Seine Dichtigkeit iſt 1,86. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es unter einem Drucke von 4—5 Atmoſphären zn einem Liquidum verdichtet; bei gewöhnlichem Luftdrucke wird es beim Abkühlen anf — 20° ſchon flüſſig. Es ſtellt dann eine farbloſe, ſehr bewegliche Flüſſigkeit dar, deren Dichtigkeit ungefähr 0,9 beträgt.

Das Cyan brennt an der Luft mit einer ſehr charakteriſtiſchen purpurrothen Flamme, wobei ſich Kohlenſäure bildet und Stickgas frei wird.

Kaltes Waſſer löſt ſein 4 bis 5faches Volum Cyangas auf; jedoch giebt es dies Gas ſehr leicht wieder ab, ſobald es erwärmt wird. Läßt man eine wäſſrige Löſung des Cyans in einer verkorkten Flaſche einige Zeit ſtehen, ſo färbt ſich die Löſung raſch braun und ſetzt nach einiger Zeit auch ein braunes Pulver ab. Die Zerſetzung des Cyans in dieſem Falle iſt zu complicirter Art, als daß wir hier auf ihre Erklärung eingehen dürften, zumal da ſie

noch nicht einmal hinlänglich unterſucht iſt. Weingeiſt löſt ſein 20—25faches Volum Cyangas auf.

§ 271. Da das Cyangas brennbar iſt und bei ſeiner Verbrennung leicht trennbare Produkte giebt, ſo mögte man glauben, daß es ſich leicht im Eudiometer analyſiren ließe. Verpufft man aber ein Gemenge von Sauerſtoffgas mit Cyangas im Eudiometer, ſo zeigt ſich, daß die Verbrennung ſtets unvollſtändig bleibt. Vollſtändig geht dieſe aber von ſtatten, wenn man dem Gasgemenge von Sauerſtoff und Cyan eine gewiſſe Menge Knallgas, alſo Sauerſtoff- und Waſſerſtoff-Gas genau im Verhältniß, wie ſie ſich zu Waſſer verbinden, hinzufügt. Man erhält dies letztere Gemenge leicht im richtigen Verhältniſſe durch Zerſetzung des Waſſers mittelſt der Säule und Auffangen beider entwickelten Gaſe in einem gemeinſchaftlichen Cylinder.

Geſetzt, wir hätten in das Eudiometer hineingelaſſen:

	100 Maaß	Cyangas
	250 „	Sauerſtoffgas
Im Ganzen	350 Maaß;	

außerdem ein unbeſtimmtes Maaß Knallgas, was wir nicht zu meſſen brauchen, weil es nach der Verbrennung wieder vollſtändig in Form von Waſſer abgeſchieden wird. Man wartet nun einige Minuten, damit ſich die Gaſe gut miſchen, worauf man den elektriſchen Funken durchſchlagen läßt. Bei der Verbrennung wird das Knallgas alſo zu Waſſer, der Kohlenſtoff des Cyangaſes zu Kohlenſäure und der Stickſtoff frei. Man mißt den Gasrückſtand, der aus Kohlenſäure, Stickgas und überſchüſſigem Sauerſtoffgas beſtehen wird. Er muß 350 Maaß betragen.

Läßt man dann die Kohlenſäure durch etwas Kali abſorbiren, ſo findet man nachher noch einen Rückſtand von 150 Maaß, aus Stickgas und Sauerſtoffgas gemengt.

100 Maaß Cyangas haben alſo 200 Maaß Kohlenſäuregas geliefert, worin 100 Maaß Kohlenſtoffdampf enthalten ſind.

Um nun noch die rückſtändigen 150 Maaß Stickgas mit Sauerſtoffgas zu analyſiren, läßt man eine gewiſſe Menge Waſſer-

ſtoffgas, etwa 150 Maaß, in das Eudiometer eintreten, ſo daß das Gemenge im Eudiometer 300 Maaß beträgt. Läßt man nun den Funken durchſchlagen, ſo findet man nachher 150 Maaß verſchwunden; dieſe beſtehen natürlich aus Sauerſtoff und Waſſerſtoff in dem Verhältniße, wie ſie mit einander Waſſer bilden, alſo 100 Maaß Waſſerſtoff und 50 Maaß Sauerſtoff.

Es waren demnach in den 150 Maaß des Gasgemenges von Sauerſtoff und Stickſtoff, welche nach der Abſorption der Kohlenſäure durch Kali übrig blieben, 50 Maaß Sauerſtoff und 100 Maaß Stickgas enthalten.

Hieraus ergiebt ſich, daß 100 Maaß Cyangas enthalten:

100 Maaß Kohlenſtoffdampf
100 " Stickgas.

1 Vol. Cyan enthält alſo 1 Vol. Kohlenſtoffdampf und 1 Vol. Stickgas, verdichtet zu 1 Vol. Cyangas. Die durch den Verſuch direkt gefundene Dichtigkeit des Cyangaſes beſtätigt dieſe Analyſe.

1 Vol. Kohlenſtoffdampf wiegt	0,8290
1 " Stickgas	0,9713
	1,8003;

Dieſe Summe weicht von der Zahl 1,86, welche die direkten Wägungen für die Dichtigkeit des Cyangaſes ergeben haben, nicht weſentlich ab. Indeſſen ſind die Differenzen dieſer Zahlen viel zu groß, als daß ſie Beobachtungsfehler ſein könnten: ſie beruhn vielmehr darauf, daß die Moleküle des Cyans bei gewöhnlicher Temperatur einander ſchon viel mehr genähert ſind, als ſie es ſein müßten, wenn man dies Gas den viel vollkommener gasartigen Körpern, wie Stickſtoff, Sauerſtoff, Waſſerſtoff, ganz ähnlich betrachten könnte.

Die eben beſchriebene eudiometriſche Analyſe giebt aber keine ſehr genaue Reſultate. Dies beruht auf folgendem: 1° das Cyan=

gas, was wir meſſen, befindet ſich ſchon in einem Zuſtande außerordentlicher Verdichtung, wie wir eben ſagten, weshalb ſein beobachtetes Volum zu klein ausfällt; 2° bei der Verbrennung des Cyans mit Sauerſtoff bei Gegenwart von Queckſilber bildet ſich ein wenig ſalpeterſaures Queckſilberoxydul, wodurch ein Verluſt an Sauerſtoff und Stickſtoff bedingt wird.

Genauer findet man die Zuſammenſetzung des Cyans, wenn man es durch glühendes Kupferoxyd verbrennt und die gasförmigen Produkte der Verbrennung auffängt. Man füllt ein Glasrohr halb mit Kupferoxyd und halb mit metalliſchem Kupfer. An das vordere Ende, worin das Kupfer liegt, wird ein Gasleitungsrohr befeſtigt, welches die Gaſe über eine Queckſilberwanne leitet; am hinteren Ende, worin ſich das Kupferoxyd befindet, wird mittelſt eines Korks eine kleine Retorte mit Queckſilbercyanid befeſtigt. Man bringt dann das Rohr zum Rothglühen und zerſetzt dann durch langſames Erhitzen des Queckſilbercyanid. Das Cyangas kommt nun zuerſt mit dem Kupferoxyd in Berührung, wo es in Kohlenſäure und Stickſtoff verwandelt wird. Das Gemenge dieſer beiden Gaſe gelangt nun in den vorderen Theil des Rohrs, worin ſich das metalliſche Kupfer befindet. Das Kupfer zerſetzt die Oxyde des Stickſtoffs, die ſich etwa bei der Verbrennung des Cyans gebildet haben könnten, worauf die Gaſe dann durch das Queckſilber emporſteigen. Man läßt eine etwas beträchtliche Menge des Gaſes verloren gehen, um ſicher zu ſein, daß der Apparat auch nicht mehr die geringſte Menge atmoſphäriſcher Luft enthält. Man fängt dann in einem graduirten Cylinder eine Portion des Gaſes auf, und mißt ſie genau, führt dann ein wenig Kalilauge in den Cylinder ein, wodurch die Kohlenſäure abſorbirt und das Gas auf ⅓ ſeines Volums reducirt wird.

Dieſer Verſuch zeigt, daß das Cyangas durch Verbrennung mit Sauerſtoffgas ein Volum von Kohlenſäure giebt, welches doppelt ſo groß iſt, als das des gleichzeitig erhaltenen Stickgaſes. Dies Reſultat in Verbindung mit den bekannten Dichtigkeiten des Cyangaſes und des Stickgaſes, ſo wie mit der Zuſammenſetzung der Kohlenſäure, genügt um die Zuſammenſetzung des Cyans feſtzuſtellen.

2 Vol. Kohlenſäure enthalten nämlich 1 Vol. Kohlenſtoffdampf, welches wiegt 0,8290
1 Vol. Stickgas wiegt 0,9713

1,8003

1,8003 Gewichtstheile Cyan enthalten alſo:

0,8290 Kohlenſtoff
0,9713 Stickſtoff

folglich enthalten 100 Th. Cyan, dem Gewichte nach:

Kohlenſtoff 46,15
Stickſtoff 53,85

100,00.

Da der Unterſchied zwiſchen der berechneten und der gefundenen Dichtigkeit des Cyangaſes ſo gering iſt, daß man ihn wohl durch eine abnorme Elaſticität des Cyangaſes bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck erklären kann, ſo darf man aus obigen Zahlen wohl ſchließen: daß 1 Vol. Cyan enthält: 1 Vol. Kohlenſtoffdampf und 1 Vol. Stickgas.

Die Analyſe des Cyans kann endlich noch auf eine andere Weiſe ausgeführt werden, ſelbſt mit größerer Genauigkeit, als nach den bisher beſchriebenen Methoden. Dieſe neue Methode beſteht ganz einfach darin, daß man ein Cyanmetall, deſſen Zuſammenſetzung leicht zu beſtimmen iſt, z. B. Queckſilbercyanid, mit Kupferoxyd verbrennt.

Zu dieſem Zwecke beſtimmt man zuerſt wieviel Queckſilber ein Gramm Queckſilbercyanid enthält.

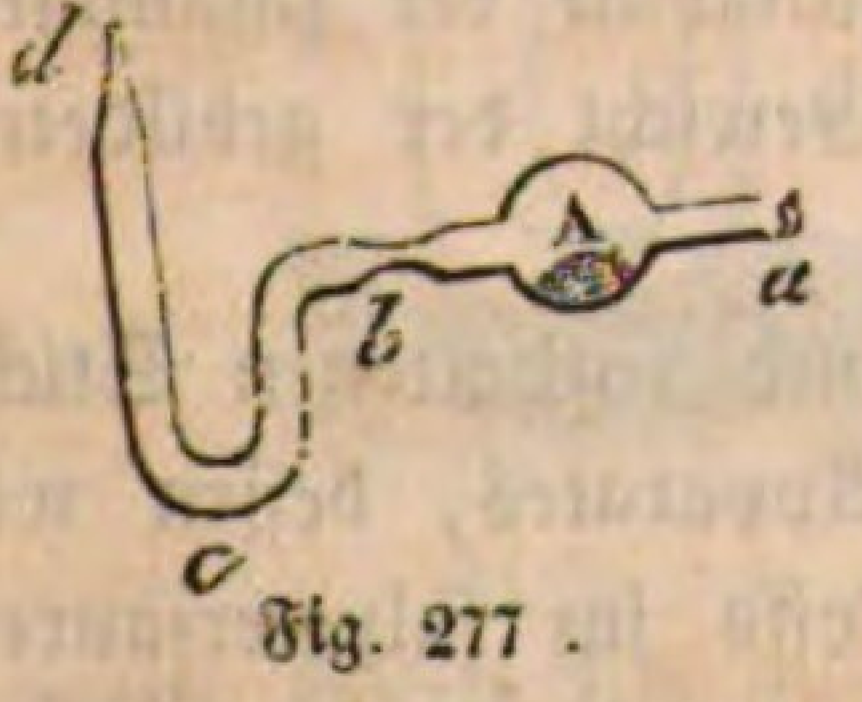


Fig. 277.

Man bringt in die Kugel A des gebogenen Rohrs abcd (Fig. 277) eine beſtimmte Menge Queckſilbercyanid; das eine Ende des Rohrs bei a verbindet man mit einem Waſſerſtoffgas-Entwickelungsapparate; das andere Ende bei d iſt in eine Spitze ausgezogen.

Die Kugel A wird nun über der Weingeiſtlampe erhitzt, das Queckſilbercyanid wird zerſetzt, Queckſilber wird frei und durch den Gasſtrom in den Theil bcd getrieben, wo es ſich verdichtet. Wenn die Operation beendigt iſt, was man leicht daran erkennt, daß ſich kein Queckſilber mehr verdichtet, ſo ſchneidet man das Rohr bei b ab, wo es vorher ausgezogen iſt und wägt das abgeſchnittene Stück bcd mit dem darin enthaltenen Queckſilber; man entfernt dann das Queckſilber völlig aus dem Rohr und wägt es wieder leer. Das Gewicht, was man nun wieder zu dem leeren Rohr bcd hinzulegen muß, um das Gleichgewicht wieder herzuſtellen, giebt direkt die Menge des Queckſilbers an.

Man findet ſo, daß 100 Theile Queckſilbercyanid enthalten

	79,36 Queckſilber
und folglich	20,64 Cyan
	100,00.

Wenn uns nun die Zuſammenſetzung des Queckſilbercyanids bekannt iſt, ſo brauchen wir nur ein bekanntes Gewicht des letzteren zu verbrennen und die Gewichtsmenge der Kohlenſäure und des Stickgaſes, welche dabei gebildet werden, zu beſtimmen.

Die Beſtimmung der Kohlenſäure geſchieht ganz wie bei der Analyſe der Oxalſäure (§ 260); nur muß man ein längeres Rohr anwenden, weil die Subſtanz Stickſtoff enthält, und damit die etwa gebildeten Oxyde des Stickſtoffs noch im Rohr wieder zerſetzt werden, eine etwa 2 Decimeter lange Schicht von metalliſchem Kupfer im vorderſten Theile des Verbrennungsrohrs anbringen. Das Queckſilber verdichtet ſich im Rohr A, welches mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt iſt; die Gewichtszunahme der zuſammen gewogenen Röhren B und C ergiebt das Gewicht der gebildeten Kohlenſäure.

Um die Menge des im Queckſilbercyanid enthaltenen Stickſtoffs zu beſtimmen, bedient man ſich des Apparates, deſſen wir uns ſchon bei der Beſtimmung des Stickſtoffs im ſalpeterſauren Bleioxyde bedient haben (§ 108).

Man bringt auf den Boden des Rohrs ab eine gewiſſe Menge doppelt kohlenſaures Natron, darüber eine 4—5 Centimeter lange Schicht von Kupferoxyd; darauf ein Gemenge von einem bekannten Gewicht Queckſilbercyanid mit Kupferoxyd, worauf man eine Lage reines Kupferoxyd folgen läßt, endlich folgt eine 2 Decimeter lange Schicht von metalliſchem Kupfer. Die Arbeit wird ganz ſo ausgeführt wie wir es oben (§ 108) angegeben haben. Man beſtimmt ſchließlich das Volum des Stickgaſes, welches allein in der Glocke bleibt, und berechnet daraus das Gewicht des im Queckſilbercyanid enthaltenen Stickſtoffs.

Cyanwaſſerſtoffſäure HC^2N oder HCy

(Blauſäure.)

§ 272. Cyan und Waſſerſtoff können ſich nicht direkt mit einander verbinden. Man erhält die Cyanwaſſerſtoffſäure durch Zerſetzuug der Cyanmetalle mittelſt Chlorwaſſerſtoffſäure.

Um waſſerfreie Cyanwaſſerſtoffſäure darzuſtellen, zerſetzt man Queckſilbercyanid in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwaſſerſtoffſäure. Man verbindet den Kolben mit dem Rohr a b c (Fig. 278), deſſen erſte Hälfte ab mit Marmorſtückchen und deſſen

Fig. 278.

zweite Hälfte bc mit Stückchen von geſchmolzenem Chlorcalcium gefüllt iſt. An das Rohr abc reiht ſich ein U förmiges Rohr,

welches ſich in einer Kältemiſchung befindet. Die Chlorwaſſerſtoffſäure zerſetzt das Queckſilbercyanid:

$$Hg\ Cy + H\ Cl = Hg\ Cl + H\ Cy.$$

Es entwickelt ſich Cyanwaſſerſtoffgas, welches indeſſen etwas Chlorwaſſerſtoffgas und Waſſerdampf mit fortreißt; von dieſen Beimengungen wird es aber im Rohr abc befreit; die Chlorwaſſerſtoffſäure, als eine ſtarke Säure, zerſetzt den Marmor und bildet Chlorcalcium, wobei Kohlenſäure entweicht; aller Waſſerdampf wird durch das Chlorcalcium in bc zurückgehalten, ſo daß nur Kohlenſäure und Cyanwaſſerſtoff in das U förmige Rohr gelangen. Hier wird das Cyanwaſſerſtoffgas durch die Kälte zu einem Liquidum verdichtet, während die Kohlenſäure als Gas entweicht, bis auf die Menge, welche die flüſſige Cyanwaſſerſtoffſäure unter den gegebenen Verhältniſſen abſorbirt zu erhalten vermag.

Beſſer ſtellt man die waſſerfreie Cyanwaſſerſtoffſäure durch Zerſetzung des Queckſilbercyanids mittelſt Schwefelwaſſerſtoffgas dar. Hiezu bringt man das Queckſilbercyanid in ein langes Glasrohr ab (Fig. 279) woran ſich ein U förmiges, durch Umgebung mit einer Kältemiſchung kaltes Glasrohr C anſchließt. Das Ende

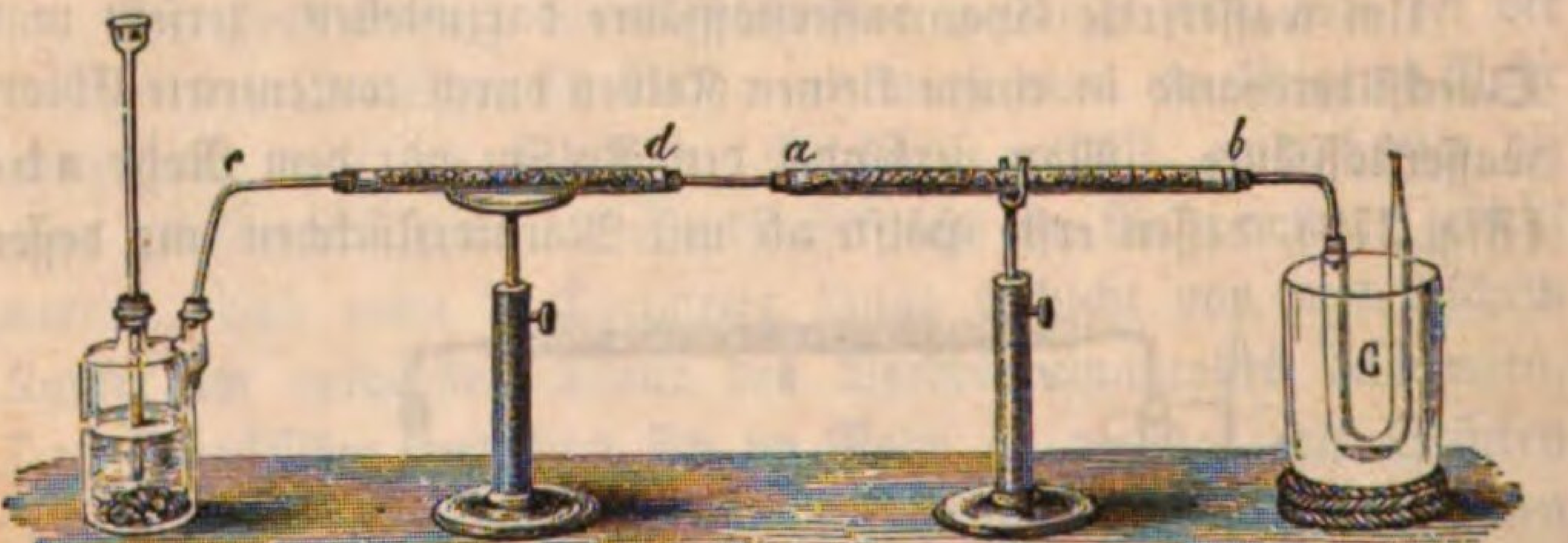


Fig. 279.

a dieſes Rohrs ſteht mit einem Apparate in Verbindung, woraus ſich trockenes Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt. Man ſtellt dies Gas durch Zerſetzung des Schwefeleiſens in der Kälte mit verdünnter Schwefelſäure dar, wodurch man einen langſamen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas erhält, den man beliebig regeln kann

Im Chlorcalciumrohr cd wird das Gas vollſtändig getrocknet; es kommt nun mit dem Queckſilbercyanid in Berührung, wo ſich dann waſſerfreie Cyanwaſſerſtoffſäure und Schwefelqueckſilber bilden; man erhält das Rohr cd ſchwach erwärmt, ſo daß es nicht unter 25° erkaltet, damit die freigewordene Cyanwaſſerſtoffſäure gasförmig entweicht und im Recipienten C durch Abkühlung verdichtet werden kann. Wenn das Schwefelwaſſerſtoffgas ſich langſam und regelmäßig entwickelt, ſo ſchreitet die Zerſetzung des Queckſilbercyanids allmälig von a nach b fort; da ſich hiebei das weiße Queckſilbercyanid in ſchwarzes Schwefelqueckſilber verwandelt, ſo kann man leicht erkennen, wie weit die Zerſetzung fortgeſchritten iſt. Unterbricht man alſo die Zerſetzung, bevor alles Queckſilbercyanid zerſetzt iſt, ſo erhält man im Recipienten vollkommen reine Cyanwaſſerſtoffſäure.

Die Cyanwaſſerſtoffſäure bildet eine farbloſe, ſehr bewegliche Flüſſigkeit die bei —15° erſtarrt und bei + 29°, 5 ſiedet. Die Kälte, die durch ihre Verdunſtung an der Luft hervorgebracht wird, genügt meiſtens um die noch rückſtändige flüſſige Säure zum Erſtarren zu bringen. Die Dichtigkeit der flüſſigen Säure iſt 0,697, die der dampfförmigen iſt 0,947. Ihr Geruch iſt höchſt durchdringend und erinnert an bittere Mandeln.

§ 273. Die vollſtändige Analyſe der Cyanwaſſerſtoffſäure kann mit großer Genauigkeit ausgeführt werden. Sie zerfällt in zwei getrennte Arbeiten, nämlich die gleichzeitige Beſtimmung des Waſſerſtoffs und Kohlenſtoffs und die Beſtimmung des Stickſtoffs. Zu beiden Verſuchen wird die Cyanwaſſerſtoffſäure in kleine Glaskugeln gefüllt, die an beiden Seiten ausgezogen und geſchloſſen ſind, und darin genau abgewogen.

Für die Beſtimmung des Kohlenſtoffs und Waſſerſtoffs bedient man ſich eines Verbrennungsrohrs aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe von 60 Centimeter Länge, am einen Ende offen und am anderen zu einer offenen Verengerung ausgezogen. Man füllt das Rohr zum größten Theile mit Kupferoxyd, im vorderſten Theile des Rohrs befindet ſich eine wenigſtens 2 Decimeter lange Schicht von metalliſchem Kupfer. An die freie weite Oeffnung befeſtigt man die bekannten gewöhnlichen Apparate (A, B, C, Fig. 264), um

das bei der Verbrennung gebildete Waſſer und Kohlenſäuregas aufzufangen, wie dies oben (§ 260) beſchrieben iſt.

Die Kugel mit dem bekannten Gewichte von Cyanwaſſerſtoffſäure wird mittelſt eines Kautſchukrohrs in die ausgezogene engere Oeffnung am hinteren Ende des Verbrennungsrohrs ſo befeſtigt, daß die geſchloſſene ausgezogene Spitze der Kugel etwa 1 Centimeter weit in die verengerte Oeffnung des Verbrennungsrohrs hineinreicht. Man erhitzt nun das Verbrennungsrohr zum Rothglühen, drückt dann die Spitze der Kugel gegen die innere Wand des Verbrennungsrohrs, um die Spitze abzubrechen und die Kugel zu öffnen, worauf die Cyanwaſſerſtoffſäure bald aus der Kugel verdampft; ihre Dämpfe werden durch das Kupferoxyd verbrannt; wodurch Waſſer, Kohlenſäure, Stickgas und Stickoxydgas gebildet werden. Dies letztere Gas wird durch Berührung mit dem erhitzten metalliſchen Kupfer zu Stickgas reducirt. Das Waſſer und die Kohlenſäure werden in den Apparaten A, B und C (Fig. 264) verdichtet. Die Deſtillation der Cyanwaſſerſtoffſäure aus der Kugel läßt ſich durch Erwärmung und Abkühlung dieſer letzteren leicht paſſend regeln. Man beendigt die Operation wie früher angegeben iſt (§ 260).

Die Beſtimmung des Stickſtoffs wird ebenſo ausgeführt, wie bei der Analyſe der Unterſalpeterſäure (§ 120), nur füllt man das Verbrennungsrohr zu zwei Dritteln mit Kupferoxyd und zu $\frac{1}{3}$ mit metalliſchem Kupfer wie im vorigen Verſuche. Man findet ſo, daß 1 Gr. Cyanwaſſerſtoffſäure liefert:

0,333 Gr. Waſſer

1,629 Gr. Kohlenſäure

412,1 Cubikcentimeter trockenes Stickgas bei 0° und unter einem Drucke von 760 Millimeter, was alſo 0,518 Gr. Stickſtoff entſpricht.

Nach dieſen Ergebniſſen des Verſuchs iſt die Zuſammenſetzung der Cyanwaſſerſtoffſäure folgende:

1 Aeq.	Waſſerſtoff	12,50	3,70
2 „	Kohlenſtoff	150,00	44,44
1 „	Stickſtoff	175,00	51,86
1 „	Cyanwaſſerſtoffſäure	337,50	100,00.

Die Formel der Cyanwaſſerſtoffſäure iſt alſo HC^2N oder HCy. Cyan und Waſſerſtoff verbinden ſich auf dieſelbe Weiſe zu Cyanwaſſerſtoffſäure, wie Chlor und Waſſerſtoff ſich zu Chlorwaſſerſtoffſäure verbinden. 1 Vol. Cyanwaſſerſtoffſäure enthält nämlich ½ Vol. Cyan und ½ Vol. Waſſerſtoff ohne Condenſation; denn man hat

½ Dichtigkeit des Waſſerſtoffs	0,0346
½ Dichtigkeit des Cyans	0,9300
	0,9646.

Der direkte Verſuch hat aber für die Dichtigkeit des Cyanwaſſerſtoffgaſes ergeben 0,947.

§ 274. Die flüſſige Cyanwaſſerſtoffſäure muß in Röhren aufbewahrt werden, die vor der Lampe luftdicht verſchloſſen werden. Man füllt ſie, wie dies bereits bei der ſchwefligen Säure (§ 129) angegeben iſt. Dennoch läßt ſich dies Produkt nicht lange unverändert aufbewahren; nach einigen Tagen bräunt ſich die Flüſſigkeit, worauf ſich bald eine braune pulverige Subſtanz abſetzt. Der Vorgang bei dieſer vollſtändigen Zerſetzung ſcheint ſehr verwickelter Art zu ſein und iſt bisher noch nicht gründlich ſtudirt.

Die Cyanwaſſerſtoffſäure, gewöhnlich Blauſäure genannt, gehört zu den heftigſten aller bekannten Gifte. Ein Tropfen dieſer Säure, einem Hunde auf die Zunge gebracht, bewirkt deſſen Tod faſt augenblicklich. Man hat deshalb mit dieſer Subſtanz mit der größten Vorſicht umzugehen; auch muß man ſich vor dem Einathmen ihres Dampfes in Acht nehmen.

Die Cyanwaſſerſtoffſäure löſt ſich in Waſſer in allen Verhältniſſen auf. Ihre wäſſrige Löſung wird oft behufs mediciniſcher Anwendung in den Apotheken bereitet.

Um eine ſolche wäſſrige Löſung der Cyanwaſſerſtoffſäure darzuſtellen bringt man in einen Kolben (Fig. 280) 1 Th. Kaliumeiſencyanür oder Blutlaugenſalz (ein Doppelcyanür von Kalium und Eiſen, 2 KCy + FeCy,) und 1½ Th. concentrirte Schwefelſäure, die vorher mit 2 Th. Waſſer verdünnt wurde. Man ver-

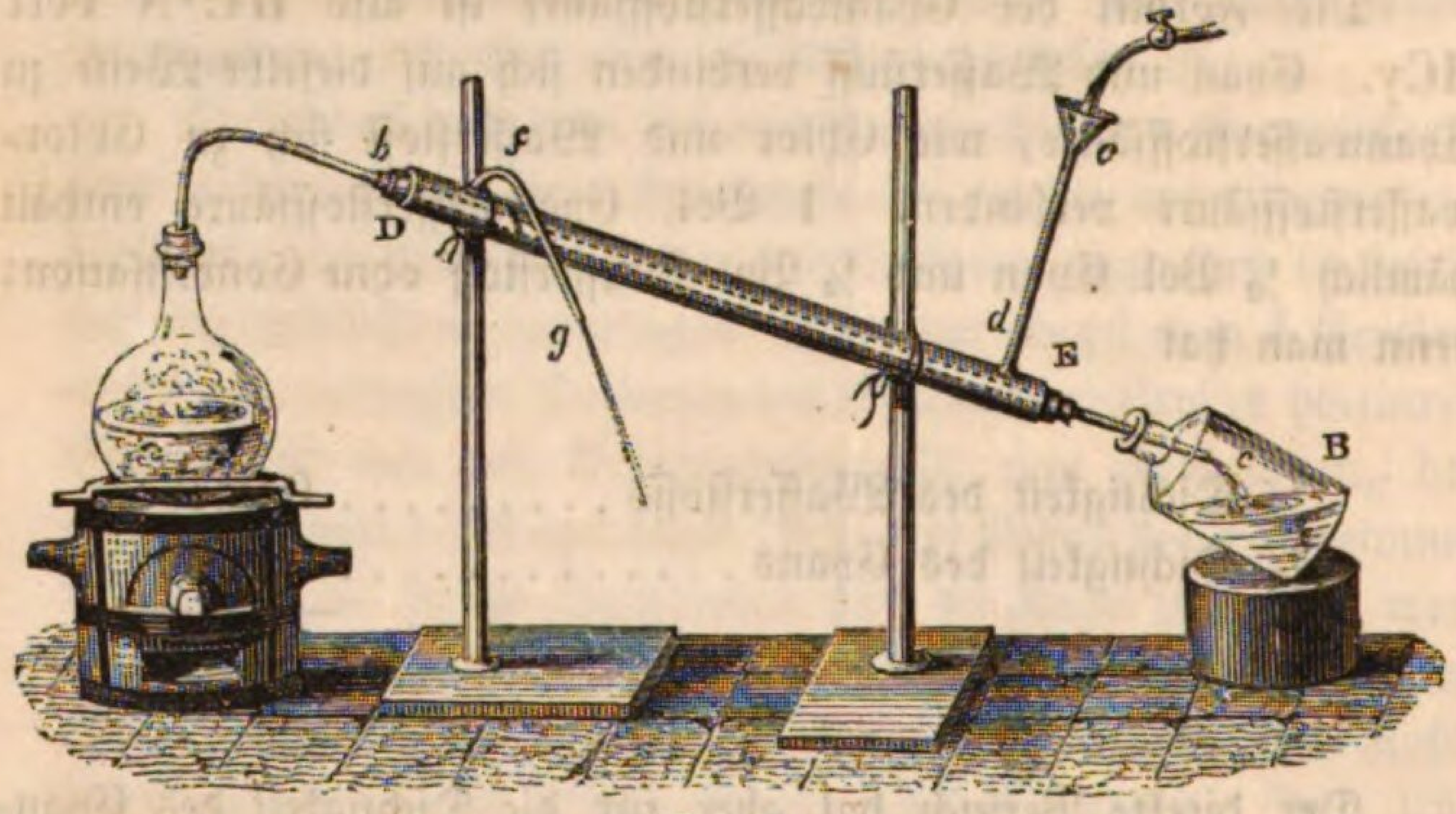


Fig. 280.

bindet den Kolben mit einem Kühlapparat DE, und läßt die Spitze des Diſtillationsrohrs c eben unter die Oberfläche des Waſſers in der Vorlage B tauchen, die man ſehr wohl abkühlt. Man erwärmt den Kolben im Waſſerbade. Je nach der Menge des in B vorgeſchlagenen Waſſers erhält man mehr oder weniger concentrirte Löſungen von Cyanwaſſerſtoffſäure. In allen Fällen, wo die Stärke der Säure in Betracht kommt, alſo ſtets bei mediciniſcher Anwendung, muß man den Gehalt der dargeſtellten Löſung an gelöſter Cyanwaſſerſtoffſäure beſtimmen. Hierzu braucht man nur ein beſtimmtes Gewicht der wäſſrigen Säure mit einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd zu verſetzen; es wird dann ein Niederſchlag von Cyanſilber gebildet, aus deſſen Gewichte dann die Menge der Cyanwaſſerſtoffſäure berechnet werden kann.

Eine wäſſrige Auflöſung von Blauſäure von beſtimmter Stärke erhält man auch, wenn man eine bekannte Menge von Queckſilbercyanid in einer beſtimmten Menge von Waſſer auflöſt und durch die Auflöſung einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas hindurchleitet. Indeſſen enthält die Auflöſung dann Schwefelwaſſerſtoff gelöſt, den man durch Schütteln der Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Bleioxyd während einiger Augenblicke entfernen muß.

Die Auflöſung der Cyanwaſſerſtoffſäure in Waſſer verdirbt ſo

raſch, daß man dieſe Löſung für den Gebrauch nur für ſehr kurze Zeit vorräthig halten darf.

Bemerkungen über die Aequivalente der einfachen metalloidiſchen Körper.

§ 275. Wir haben die Aequivalente der einfachen Körper auf das Aequivalent des Sauerſtoffs bezogen, welches wir zu 100 angenommen haben. Natürlich hätten wir eben ſowohl jeden anderen einfachen Körper wie z. B. Waſſerſtoff, Chlor, u. ſ. w., ſtatt des Sauerſtoffs, als Vergleichungspunkt wählen können. Wir hätten dann andere Reihen von Zahlen erhalten, die in Bezug auf ihre abſoluten Werthe ſehr verſchieden von den hier angenommenen geworden wären, jedoch würden die verſchiedenen Zahlen unter ſich ſtets dieſelben Beziehungen behalten haben.

Wir wollen nun einmal das Aequivalent des Waſſerſtoffs 12,50 als Einheit annehmen, und darauf die Zahlenwerthe berechnen, welche dann die Aequivalente der übrigen einfachen metalloidiſchen Körper annehmen. Um das Aequivalent des Sauerſtoffs zu finden, haben wir dann natürlich die Proportion:

$$12{,}50 : 100 = 1{,}00 : x; \text{ alſo } x = 8{,}00.$$

Berechnen wir auf dieſelbe Weiſe die Aequivalente der anderen Metalloide, ſo haben wir folgende Reihe:

Aequivalent des	Waſſerſtoffs	1,00
" "	Sauerſtoffs	8,00
" "	Stickſtoffs	14,00
" "	Schwefels	16,00
" "	Selens	39,28

=	=	Tellurs	64,52
=	=	Chlors	35,45
=	=	Broms	78,26
=	=	Jods	125,33
=	=	Fluors	19,18
=	=	Phosphors	32,00
=	=	Arſeniks	75,00
=	=	Bors	10,88
=	=	Kieſels	21,35
=	=	Kohlenſtoffs	6,00.

Ueberblicken wir dieſe Reihe, ſo bemerken wir ſogleich, daß ſich unter dieſen 15 einfachen Körpern 7 finden, alſo faſt die Hälfte, deren Aequivalente durch ganze Zahlen ausgedrückt werden, oder mit anderen Worten, die genau Multipla vom Waſſerſtoff, von dem leichteſten unter ihnen, ſind. Dieſe ſind:

Waſſerſtoff	Aequivalent =	1,00
Sauerſtoff	=	8,00
Stickſtoff	=	14,00
Schwefel	=	16,00
Phosphor	=	32,00
Arſenik	=	75,00
Kohlenſtoff	=	6,00

Wenn wir nur dieſe ſieben Körper kennten, ſo würden wir ohne weiteres das Geſetz annehmen: *Die Aequivalente der einfachen metalloidiſchen Körper ſind genau Multipla vom Aequivalente des Waſſerſtoffs.**)

*) Ein engliſcher Chemiker, Doktor Prout, hat zuerſt vor ungefähr 25 Jahren dies Geſetz ausgeſprochen. Er vertraute der vollkommenen Richtigkeit dieſes Geſetzes ſo weit, daß er unbedenklich die Zahlenwerthe, welche die direkten Verſuche für die Aequivalente der einfachen Körper ergeben hatten, willkührlich umänderte, ſo daß ſie genaue Multipla vom Waſſerſtoff-Aequivalente darſtellen. Prout's Ideen fanden aber auf dem Continente keinen Anklang. Erſt Dumas leitete wieder durch ſeine genauen

Aber die acht anderen einfachen metalloidiſchen Körper folgen dieſem Geſetze nicht. Indeſſen muß hier bemerkt werden, daß über die wirklichen Werthe der Aequivalente dieſer Körper noch viele Unſicherheit beſteht. Mehrere unter ihnen ſind ſehr ſelten, und man iſt nicht ſicher, daß ſie im Zuſtande völliger Reinheit erhalten waren; die Zahlen die von verſchiedenen Chemikern für das Aequivalent eines und deſſelben Körpers gefunden ſind, bieten unter einander größere Abweichungen dar, als die Correctionen, die wir nur mit den Aequivalenten vorzunehmen brauchten, um ſie dem oben ausgeſprochenen Geſetze unterzuordnen. Dagegen ſind die ſieben einfachen Körper, welche dem Geſetze wirklich folgen, gerade diejenigen, deren Aequivalente wir mit der größten Gewißheit kennen und in der letzten Zeit durch eine große Anzahl genau übereinſtimmender Verſuche beſtimmt ſind.

Unter den einfachen Körpern, die eine Ausnahme bilden, iſt nur ein einziger, das Chlor, neuerlich Gegenſtand zahlreicher Verſuche geweſen, hauptſächlich in der Abſicht, darüber zu entſcheiden, ob ſein Aequivalent wirklich als ein Vielfaches vom Waſſerſtoff-Aequivalent betrachtet werden dürfte. Diejenigen Verſuche, welche den Chemikern das meiſte Vertrauen einflößen, haben für das Aequivalent des Chlors die Zahl 443,2 ergeben, wenn wir den Sauerſtoff = 100 ſetzen. Nehmen wir das Waſſerſtoff-Aequivalent als Einheit an, ſo wird nach jenen Verſuchen das des Chlors 35,45; es iſt alſo nicht genau ein Vielfaches vom Waſſerſtoff-Aequivalente.

Wir werden in der Folge ſehen, daß die Aequivalente einer gewiſſen Anzahl von einfachen metalliſchen Körpern, welche in den letzten Jahren mit vieler Sorgfalt beſtimmt ſind, genaue Multipla von dem des Waſſerſtoffs ſind, während andere nicht ſo einfache Beziehungen dargeboten haben.

Wir werden alſo nicht darüber entſcheiden, ob jenes Geſetz

Beſtimmungen der Aequivalente des Waſſerſtoffs, des Kohlenſtoffs und einiger einfacher metalliſcher Körper die Aufmerkſamkeit dieſer Frage zu, indem er den einzigen Weg zeigte, auf dem die Entſcheidung dieſer Frage möglich iſt.

für alle einfachen Körper gilt, oder nur für eine gewiſſe Anzahl derſelben. Es iſt nämlich möglich, daß nur bei einer Gruppe von einfachen Körpern ihre Aequivalente Multipla von dem des Waſſerſtoffs ſind, und daß bei allen anderen ihre Aequivalente Multipla von dem eines anderen einfachen Körpers ſind, oder auch, daß ſie ſogar Summen darſtellen, von denen ein Glied ein Multiplum vom Waſſerſtoff-Aequivalente iſt, während die anderen Glieder einer ſolchen Summe Multipla von den Aequivalenten eines oder mehrerer anderen einfachen Körper ſind.

Die Aufmerkſamkeit der Chemiker iſt jetzt auf dieſe wichtige Frage gerichtet, und man darf wohl hoffen, daß es ihren vereinten Beſtrebungen gelingen wird, ſie bald zu löſen.

Druck von J. Draeger in Berlin, Adlerſtraße 9.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Regnault, Victor,

Lehrbuch der Chemie für Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen sowie für den Selbstunterricht

Bd.: 1

Berlin (1849)

Chem. 252 o-1/2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073581-1